# **COMPTES RENDUS**

## DES SÉANCES

## DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

### SÉANCE DU LUNDI 28 MARS 1887.

PRÉSIDÉE PAR M. JANSSEN.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie que le Tome XXIX des Mémoires des Savants étrangers est en distribution au Secrétariat.

THERMOCHIMIE. — Sur la bombe calorimétrique et la mesure des chaleurs de combustion; par MM. Berthelot et Recours.

« 1. MM. Berthelot et Vieille ont fait connaître une méthode nouvelle (¹) pour la mesure des chaleurs de combustion des composés organiques, méthode qui consiste à les brûler instantanément à volume constant dans l'oxygène comprimé à 24 atmosphères, au sein de la bombe calorimétrique, déjà employée par M. Berthelot dans la mesure de la cha-

<sup>(1)</sup> Annales de Chimie et de Physique, 6° série, t. VI, p. 546, et t. X, p. 433.

C. R., 1887, 1" Semestre. (T. CIV, N° 15.)

leur de combustion des gaz (¹). Il paraît utile de faire connaître les améliorations introduites depuis lors dans le fonctionnement de cet appareil, dont il existe aujourd'hui trois exemplaires, mis en œuvre dans trois laboratoires indépendants et par des opérateurs distincts, travaillant sous la direction de M. Berthelot, savoir : le laboratoire du Dépôt central des Poudres et Salpêtres, où l'appareil a été inventé d'abord, avec le concours de M. Vieille; le laboratoire privé de M. Louguinine, et le laboratoire du Collège de France, avec le concours de M. Recoura. Les résultats obtenus séparément sur une même substance, dans ces trois laboratoires, par des opérateurs différents, concordent, comme on le dira tout à l'heure, à un demi-centième.

» Nous allons présenter aujourd'hui quelques renseignements nouveaux sur certains points délicats, tels que : la détermination de la valeur en eau de la bombe; l'étude des effets calorifiques de la compression de l'oxygène dans la bombe; enfin la présence de traces de gaz ou vapeurs combustibles dans l'oxygène.

» 2. Valeur en eau de la bombe. — La bombe se compose de plusieurs pièces, formées par l'assemblage de trois métaux : platine (intérieur); acier; laiton (tête de la vis-robinet). On peut en évaluer la valeur en eau, soit d'après le poids et la chaleur spécifique de ces divers métaux, soit d'après des mesures directes. Ces dernières mesures ont été exécutées par trois procédés :

» 1° En brûlant dans la bombe, au sein du calorimètre, deux poids différents de la même matière, dont l'un double ou triple de l'autre. Les résultats thermométriques mesurés fournissent une équation renfermant comme inconnue la valeur en eau de l'appareil.

» 2° En introduisant dans le calorimètre rempli d'eau, et contenant la bombe, une quantité de chaleur exactement connue, par exemple en y versant un poids d'eau déterminé, possédant une température connue;

» 3° Ou bien un poids connu d'acide sulfurique concentré.

» Une expérience antérieure, faite avec un autre échantillon du même acide, versé dans le calorimètre contenant de l'eau seulement, le rapport de l'acide à l'eau étant identique, permet d'évaluer avec une précision extrème la quantité de chaleur ainsi introduite; cette évaluation est d'ailleurs indépendante de la connaissance exacte du titre de l'acide. L'acide peut être versé dans l'eau qui environne la bombe, ou bien introduit dans de

<sup>(1)</sup> Même Recueil, 5e série, t. XXIII, p. 160; 1881.

l'eau placée à l'avance à l'intérieur de la bombe; procédé préférable en principe, mais moins exact en pratique, à cause de la lenteur avec laquelle s'opère la communication de la chaleur entre les deux masses d'eau, séparées par une paroi métallique.

» Dans tous les cas, la quantité connue de chaleur que l'on a introduite se trouvant répartie à la fin entre le calorimètre et la bombe, il est facile de calculer la valeur en eau de celle-ci. Ces divers procédés donnent, en définitive, des résultats concordants. Nous nous bornerons à citer les chiffres suivants :

Valeur en eau de la bombe, déterminée par le procédé 2°; moyenne	343gr, 9
Valeur en eau de la bombe, déterminée d'après la chaleur spécifique (1)	of H in
et le poids des métaux qui la constituent	344gr, 7

» La différence 0,8 est insignifiante, la masse totale réduite en eau qui intervient dans les expériences atteignant 2000gr environ.

» 3. Effets calorifiques de la compression de l'oxygène dans la bombe. — Cette compression s'effectue à l'aide d'une pompe construite par M. Golaz. Le gaz est transmis par des fils de cuivre creux, conformément aux usages suivis autrefois par Regnault. Avant la compression, on suit la marche du thermomètre:

» On comprime l'oxygène à 24<sup>atm</sup>, ce qui dure de la 15<sup>e</sup> à la 19<sup>e</sup> minute, et l'on suit le thermomètre, qui a monté:

min	-,0	pompe a mereure de M. Colletet, les ra
20	4,00	
25	4,00	
30	3,995	
35	3,985	Refroidissement normal, 00,002 par minute.
40	3,975	The roll of the ro
45	3,965	

<sup>(1)</sup> Nous avons mesuré spécialement celle de l'acier, sur un cylindre d'un métal identique à celui de la bombe. Soit, entre 8° et 12°,

$$c = 0.1097$$
 ( $p = 1264$ gr).

» Ainsi, dix minutes suffisent pour que la marche du thermomètre redevienne normale; ce qui s'explique en remarquant que la valeur en eau de l'oxygène (près de  $8^{lit}$  sous la pression normale) équivaut à  $3^{gr}$  en eau, c'est-à-dire à  $\frac{4}{500}$  à peu près de la masse totale. Comme nouveau contrôle, on a laissé l'oxygène s'échapper, ce qui a abaissé la température :

50 3,855	
55 3,835	resultata concordents. Your q
60 3,825	Refroidissement normal, 0°,002.
65 3,815	

» Il suffit donc d'abandonner le système à lui-même pendant dix minutes, après la compression, pour pouvoir opérer ensuite avec sécurité.

» 4. Présence de matières combustibles dans l'oxygène. — L'oxygène pourrait contenir quelques traces de matière combustible, provenant soit de matières organiques introduites par accident dans la décomposition du chlorate de potasse, comme M. Stohmann l'a observé; soit de la présence des huiles employées à lubrifier les pistons de la pompe à compression.

» Pour prévenir les projections d'huile en gouttelettes, nous avons interposé entre la pompe et le fil de cuivre creux un cylindre rempli de fines toiles métalliques superposées, que l'on visite de temps à autre. Mais il reste un doute relativement aux vapeurs, provenant de l'action de l'huile sur l'oxygène, surtout comprimé à 24 atmosphères. L'oxygène garde, en effet, une odeur, presque insensible d'ailleurs, en sortant de la

pompe.

- » Nous nous sommes assurés, avec M. Vieille, que cette cause d'erreur était négligeable : en opérant la combustion d'un même corps au moyen de l'oxygène comprimé, d'une part, avec la pompe de Golaz et, d'autre part, avec la pompe à mercure de M. Cailletet, les résultats ont été identiques. Pour plus de certitude, nous avons cru utile depuis, avec M. Recoura, d'interposer sur le trajet du gaz, avant son entrée dans la bombe, un gros tube de cuivre rouge, long de 300<sup>mm</sup>, épais de 25<sup>mm</sup>, avec un canal intérieur de 5<sup>mm</sup>. Ce tube est chauffé au rouge, pendant la traversée de l'oxygène, de façon à assurer la combustion des traces de vapeurs combustibles, à la fois par l'oxygène échauffé et par l'oxyde de cuivre qui se forme spontanément sur les parois intérieures du tube. Cette opération enlève en effet à l'oxygène toute odeur.
  - » Dans deux expériences spéciales, nous avons pesé l'acide carbonique,

ainsi produit par les 8 litres de gaz que renfermait la bombe. Nous avons trouvé:

» Cette dose répond à 0,001 de carbone environ : quantité qui serait à peu près négligeable dans des expériences faites sur 0,500 à 1,000 de carbures d'hydrogène. Cependant nous avons pris soin, dans toutes nos expériences nouvelles, de faire passer l'oxygène comprimé à travers le tube de cuivre porté au rouge, avant son entrée dans la bombe; au delà, il reprend la température ambiante, en traversant le fil de cuivre creux, disposé en serpentin et immergé dans un vase plein d'eau. Cette précaution ne complique en rien les appareils de mesure.

» Les traces d'acide carbonique introduites par cette opération préalable ne donnent évidemment lieu à aucune erreur calorimétrique, dans la mesure de la chaleur de combustion.

- » 5. Mesures comparatives des chaleurs de combustion. Ces mesures ont été exécutées sur le rétène et sur la naphtaline.
- » Rétène. MM. Berthelot et Vieille ont donné, dans une publication précédente, la chaleur de combustion du rétène, mesurée avec l'appareil du Dépôt central des Poudres et Salpêtres: soit, pour 1gr: 9<sup>Cal</sup>,9255 (moyenne de quatre déterminations). MM. Berthelot et Recoura ont obtenu avec l'appareil du Collège de France, pour 1gr: 9<sup>Cal</sup>,917 (moyenne de trois déterminations). L'écart n'atteint pas un millième.
- » Naphtaline. 1° MM. Berthelot et Vieille ont obtenu avec l'appareil du Dépôt central:

Pour 1gr...... 9<sup>ca1</sup>, 7181 (moyenne de 3 déterminations).

» 2° M. Louguinine, travaillant dans son propre laboratoire, a obtenu:

1er échantillon de naphtaline. — Pour 1gr... 9<sup>cal</sup>, 757 (4 déterminations)
2e échantillon » Pour 1gr... 9<sup>cal</sup>, 767 (4 déterminations)

2 9<sup>cal</sup>, 763

» 3° Enfin, M. Recoura a obtenu au Collège de France :

Pour 1gr. ..... 9<sup>cal</sup>, 664 (2 déterminations)

» Ces trois séries donnent donc :

Moyenne.....  $\frac{c_{al}}{9,718}$   $\frac{9,718}{9,763}$   $\frac{9,664}{9,715}$ 

» Les déterminations individuelles ne s'écartent pas de plus d'un demicentième de la moyenne. Cette concordance a été obtenue par des opérateurs distincts, dont quelques-uns sont encore aux débuts de l'emploi de la méthode : nul doute que, d'ici à peu de temps, la concordance entre des opérateurs plus exercés n'atteigne une précision au moins double de cellelà. Ajoutons que cette méthode, déjà appliquée par nous aux gaz et aux corps peu volatils, peut être étendue, par des artifices faciles, à tous les composés volatils : c'est donc une méthode universelle. »

### PHYSIQUE DU GLOBE. — Sur les tourbillons aériens. Lettre de M. D. Colladon.

aldulaire mailte de la company de la company

» J'ai l'honneur d'annoncer à l'Académie que j'ai pu exécuter en petit, le 25 du courant, à l'atelier de construction des instruments de Physique de Plainpalais, à Genève, l'expérience indiquée dans ma Note datée du 3 mars, publiée dans le n° 10 des Comptes rendus, p. 649.

» Cette expérience démontre qu'il peut exister dans un liquide un tourbillon à axe vertical et à mouvement ascensionnel.

- » Dans un grand bocal en verre, ayant o<sup>m</sup>, 50 de hauteur et environ o<sup>m</sup>, 28 de diamètre, rempli d'eau, j'ai fixé un petit mécanisme destiné à produire à moitié hauteur du bocal un mouvement rotatif rapide à axe vertical.
- » Cet effet est obtenu par six petits tubes horizontaux équidistants, lançant de l'eau sous une pression de 5<sup>atm</sup>, par des ouvertures de 1<sup>mmq</sup>, tangentiellement à une circonférence concentrique à l'axe du bocal, ayant environ o<sup>m</sup>, o3 de diamètre; le niveau de l'eau dans le bocal est maintenu constant pendant l'expérience à l'aide d'un siphon d'écoulement qui débite la même quantité d'eau que celle introduite dans le bocal par les six petits jets susdits.

» Pour rendre visibles les mouvements de l'eau, j'ai donné la préférence, après quelques essais, à la sciure de bois suffisamment fine.

» L'appareil étant mis en jeu, on voit, au bout de quelques secondes, deux petites trombes simulant très bien la forme habituelle des trombes marines ou terrestres; celle qui se forme dans la moitié supérieure du bocal a un mouvement descendant, mais celle qui se voit dans la moitié inférieure du bocal a un mouvement ascendant rendu parfaitement visible par les fragments de sciure entraînés par les filets liquides.

» Il est donc impossible d'affirmer que, dans les tourbillons d'eau à axe vertical, il ne peut exister qu'un mouvement de haut en bas le long de cet axe, puisque, dans un réservoir plein d'eau, on peut produire et rendre visible un mouvement tourbillonnaire doué d'un mouvement ascensionnel. On peut en conclure, à plus forte raison, qu'il peut et qu'il doit exister dans l'air des mouvements tourbillonnaires à axe vertical doués d'un mouvement ascensionnel dans leurs parties voisines du sol.

» J'ai reçu de M. Weyher, postérieurement à ma Note sur les tourbillons du du 3 courant, l'avis qu'il a aussi obtenu dans des bocaux pleins d'eau des mouvements tourbillonnaires ascendants par des procédés qui diffèrent de celui que je viens de décrire et de ceux que je compte essayer très prochainement.

» Je fais préparer un très grand réservoir dans lequel je me propose de comparer les effets obtenus par l'anneau à six jets décrit ci-dessus et ceux qui sont produits par un agitateur à palettes et à mouvement rotatif autour d'un axe vertical, lorsque cet agitateur est plongé dans un liquide jusqu'à la moitié de sa profondeur.

» J'aurai l'honneur d'adresser plus tard à l'Académie le résultat de ces essais comparatifs et un dessin représentant l'appareil employé. »

THERMOCHIMIE. — Sur la variation de solubilité des corps avec les quantités de chaleur dégagées. Note de MM. G. Chancel et F. Parmentier.

« Nous avons étudié (Comptes rendus, 21 février 1887) la solubilité de l'orthobutyrate et de l'isobutyrate de chaux, et les quantités de chaleur dégagées par les hydrates de ces sels, en solution saturée et en solution étendue. Nos expériences nous ont montré qu'à une solubilité croissante avec la température ne correspond pas forcément une absorption de chaleur, de sorte que nous avons dû infirmer une des relations établies par M. H. Le Chatelier. Disons de suite que nous avons été amenés à étudier cette question, parce que cette relation de M. Le Chatelier, jointe à des lois positives de Thermochimie, nous avait amenés à des conclusions nouvelles, conclusions que ni certaines de nos expériences ni des expériences déjà anciennes n'ont confirmées. Dès lors, nous avons cherché à vérifier cette relation sur de nouvelles substances. Nos recherches sur les butyrates de chaux ont montré que la relation de M. Le Chatelier n'est pas exacte : une série la confirme, l'autre l'infirme.

» M. Le Chatelier (séance du 7 mars 1887) conteste la valeur des expériences défavorables à ses vues. Il commence par affirmer que la quantité de chaleur trouvée par nous, pour la dissolution, à saturation, de l'isobutyrate de chaux, soit o<sup>Cal</sup>, 6, rentre dans les limites possibles des erreurs d'expérience.

» Nous admettrons volontiers que, dans certaines expériences, de longue durée, de production de corps volatils, de dégagements de chaleur considérables, les erreurs peuvent atteindre et dépasser ce chiffre, mais il n'en est pas de même pour les expériences visées. En tous cas, il faudrait, d'après M. H. Le Chatelier, que ce nombre, de positif, devînt négatif et eût une valeur sensible. Alors nous arriverions à des erreurs énormes et inadmissibles dans l'ordre de déterminations qui nous occupent.

» M. Le Chatelier conteste aussi l'exactitude de nos déterminations de solubilité. Il s'appuie sur ses déductions théoriques, et il affirme qu'au moment où l'isobutyrate donne, par l'évaporation de sa solution aqueuse, un hydrate différent, la courbe de sa solubilité doit présenter un point anguleux. Nous avons vainement cherché ce point qui n'existe pas; et en effet, au moment où une dissolution abandonne, par évaporation, un hydrate quelconque, cette dissolution a encore une constitution fort complexe. On est en présence de la résultante de plusieurs phénomènes superposés et non d'une discontinuité de deux phénomènes. La courbe représentative de la solubilité de l'isobutyrate de chaux est une courbe continue et ne présente pas de point de rebroussement.

» Enfin, M. Le Chatelier corrige nos données expérimentales. L'écart le plus considérable qu'il trouve, d'après ses théories, entre nos nombres et les siens est à 80°. Nous donnons, pour cette température, 28,2 : lui affirme que c'est certainement 29,8. En consultant nos registres d'expériences, nous retrouvons une détermination à cette température, et plusieurs autres à des températures voisines de quelques dixièmes de degré de celle-ci. Le nombre 28,2 est celui qu'ont donné directement nos expériences, et les autres nombres concordent parfaitement avec celui-là. Toutes nos observations concordent avec les nombres obtenus par interpolation.

» Nous donnerons tous nos chiffres dans un Mémoire plus étendu, et nous sommes persuadés que, si M. Le Chatelier reprend nos expériences, il retrouvera nos résultats. » M. HERMITE fait hommage à l'Académie, au nom de M. Gyldén, Correspondant de la Section d'Astronomie, d'un Mémoire publié dans les Acta mathematica, qui a pour titre : « Untersuchungen über die Convergenz der Reihen welche zur Darstellung der Coordinaten der Planeten angewendet werden (Recherches sur la convergence des séries qui sont employées pour exprimer les coordonnées des planètes) ».

#### NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'une Commission de neuf Membres qui seront adjoints à M. Mouchez, Directeur de l'Observatoire, et à M. Bertrand, Secrétaire perpétuel, pour représenter l'Académie à la Conférence internationale de Photographie céleste qui doit se réunir à l'Observatoire de Paris.

MM. Faye, Janssen, Lœwy, Tisserand, Wolf, Fizeau, Bouquet de la Grye, Cornu, Perrier réunissent la majorité des suffrages.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de Commissions de prix, chargées de juger les concours de l'année 1887.

Le dépouillement donne les résultats suivants :

Prix Lallemand. — MM. Brown-Séquard, Charcot, Vulpian, Ranvier et Richet réunissent la majorité absolue des suffrages. Les Membres qui, après eux, ont obtenu le plus de voix sont MM. Marey et Sappey.

Prix Montyon (Physiologie expérimentale). — MM. Brown-Séquard, Vulpian, Marey, Charcot et Ranvier réunissent la majorité absolue des suffrages. Les Membres qui, après eux, ont obtenu le plus de voix sont MM. Sappey et de Quatrefages.

Prix L. Lacaze (Physiologie). — MM. Vulpian, de Lacaze-Duthiers et Ranvier réunissent la majorité absolue des suffrages et seront adjoints aux Membres de la Section de Médecine et Chirurgie pour constituer la Commission. Les Membres qui, après eux, ont obtenu le plus de voix sont MM. Chauveau et de Quatrefages.

Prix Gay (Distribution de la chaleur à la surface du globe). — MM. Mascart, Cornu, Becquerel, Daubrée et Fizeau réunissent la majorité absolue

des suffrages. Les Membres qui, après eux, ont obtenu le plus de voix sont MM. Bouquet de la Grye et Faye.

Prix Montyon (Arts insalubres). — MM. Peligot, Schlæsing, Fremy, Debray et Troost réunissent la majorité absolue des suffrages. Les Membres qui, après eux, ont obtenu le plus de voix sont MM. Hervé Mangon et Larrey.

Prix Trémont. — MM. Phillips, Bertrand, Faye, Janssen et Vulpian réunissent la majorité absolue des suffrages. Les Membres qui, après eux, ont obtenu le plus de voix sont MM. Lévy et Hermite.

### MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

PHYSIQUE DU GLOBE. — Extraits de divers Rapports du Service local du Génie sur les effets du tremblement de terre du 23 février 1887, communiqués par M. le Ministre de la Guerre.

(Renvoi à la Commission.)

1º Rapport du Chef du Génie de Nice, en date du 28 février.

« Le 23 février, vers 6<sup>h</sup> du matin, une première secousse, extrêmement violente et prolongée, s'est fait sentir; elle a été suivie, à 6<sup>h</sup>30<sup>m</sup>, d'une seconde secousse moins violente, mais encore très forte, et dont l'effet s'est ajouté à celui de la première. D'autres secousses se sont encore produites ce même jour, dont une assez forte à 8<sup>h</sup>30<sup>m</sup> du matin.

» Le bâtiment des bureaux du Génie au col Saint-Jean, orienté sensiblement nord-sud, a eu ses murs de pignon nord-sud décollés sur o<sup>m</sup>, o 1 de largeur.

» La montagne du Barbonnet a été fendue sur toute sa hauteur par des fissures sensiblement perpendiculaires au nord magnétique et qui se reproduisent sur tous les lacets de la route militaire. Ces fissures, qui sont de o<sup>m</sup>, oo3 au col Saint-Jean, atteignent o<sup>m</sup>, o1 aux lacets les plus hauts, en dessous du fort.

» Il s'est produit dans les voûtes du fort de nombreuses fissures, orientées, d'une manière générale, dans l'une des deux directions nord-sud ou est-ouest.

» Une fente générale s'étend sur toute la longueur du fort dans le sens nord-sud, aussi bien dans les terrassements supérieurs que dans le terrain, les escarpes et contrescarpes. Elle part de la cour triangulaire nord, suit la clef de voûte du passage central nord avec une largeur de o<sup>m</sup>, o1, puis la clef du passage central sud avec une largeur de o<sup>m</sup>, o16; ensuite elle a décollé, de la tête de l'escalier de la tourelle sud, la voûte et le pied-droit sud du carrefour de cette même tourelle sur o<sup>m</sup>, o25 de largeur. La fissure se poursuit dans les terrassements de la batterie sud jusqu'à l'escarpe sud, où elle a o<sup>m</sup>, o45 de largeur au sommet de l'escarpe; enfin elle se reproduit avec o<sup>m</sup>, o1 de largeur sur la contrescarpe opposée.

» La direction de cette fente générale passe par le village de Castillon, qui a particulièrement souffert, et par la ville de Menton, qui a également été fortement éprouvée.

» Le magasin à poudre, orienté suivant cette même orientation nord-sud, et le magasin aux agrès attenant ont été sensiblement endommagés; dans le vestibule, le rein est est fendu sur o<sup>m</sup>, or de largeur; dans la chambre aux poudres, deux fissures de o<sup>m</sup>, oo6 des deux côtés de la clef viennent converger vers l'angle sud-est, où elles se réunissent en une seule fissure de o<sup>m</sup>, or, qui descend jusqu'au pied du mur dans l'angle du magasin.

» La caponnière d'entrée a aussi beaucoup souffert et présente des fissures atteignant o<sup>m</sup>, o1. Ce mouvement de la caponnière a entraîné un mouvement analogue dans la partie sud de la gaine de fond du casernement ouest. Il s'en est produit un semblable, avec fissures de o<sup>m</sup>, o03 à o<sup>m</sup>, o04, dans la partie sud de la gaine de fond est.

» La citerne affectée à la tourelle nord présente une fente de o<sup>m</sup>,ot en travers de sa voûte supérieure, qui doit se continuer évidemment dans l'intérieur de la citerne, puisqu'on a constaté que cette citerne, qui était pleine et étanche, a baissé de 1<sup>m</sup>,39 en vingt et une heures.

» La citerne affectée à la tourelle sud a été moins atteinte; cependant l'eau y a baissé de o<sup>m</sup>,39 en vingt-quatre heures.

» À la tourelle nord, des fissures allant jusqu'à o<sup>m</sup>,02 se sont produites, suivant les directions nord-sud et est-ouest, dans la collerette en béton, dans sa grande voûte et dans le pied-droit.

» Les escarpes nord-est, nord-ouest et sud-ouest présentent des fissures, atteignant jusqu'à o<sup>m</sup>,o3, qui se reproduisent sur les contrescarpes. On n'a pas constaté de lézardes dans l'escarpe ni dans la contrescarpe est.

» Les casemates des casernements, qui sont orientées est-ouest, ont relativement peu souffert, de même que la caponnière sud.

» Toutes les chapes étaient parfaitement étanches et les locaux parfaitement secs; mais, depuis le tremblement de terre, l'eau qui imbibait les

remblais a paru à l'intrados de certaines voûtes et dégoutte abondamment en certains endroits. Les chambres du casernement sont restées jusqu'à présent très saines.

2º Rapport, en date du 13 mars 1887, de M. le Général LOYRE.

- » Au fort du Barbonnet, on a examiné avec la plus grande attention tous les accidents survenus à la suite du tremblement de terre du 23 février dernier, accidents qui ont été énumérés dans un rapport du Chef du Génie, en date du 28 février 1887.
- » Toutes les fissures et lézardes, sur lesquelles on a eu soin de poser des témoins, ont été relevées sur un plan du fort.
- » On a constaté que les eaux qui, à la suite de la fonte des neiges, avaient pénétré dans les remblais ont causé dans presque tous les locaux des suintements se manifestant non seulement par les fissures apparentes, mais encore dans les parties où l'on n'en a pas reconnu.
- » La tourelle sud n'a eu aucune atteinte; mais il n'en est pas de même de la tourelle nord.
- » Les locaux qui contiennent la partie mobile et le mécanisme de cette tourelle présentent quelques lézardes peu considérables, mais aucune apparence de suintement.
- » La voûte monolithe en béton de ciment qui supporte la tourelle et le pot de presse a été examinée avec la plus grande attention. On a reconnu que le joint du coussinet de cette voûte s'était ouvert suivant des fentes qui règnent sur tout le pourtour des chambres circulaires. Sur le sol horizontal, la fente n'est manifestée que par l'écaillement du ciment à la surface, tandis qu'à l'intrados l'ouverture est de 1<sup>mm</sup> à 2<sup>mm</sup> au plus.
- » Une fissure s'est également produite suivant un diamètre; elle passe près du pot de presse; mais elle n'a, à l'intrados comme à l'extrados, que de de millimètre au plus d'ouverture.
  - » On peut donc dire que la résistance et la solidité de cette voûte en béton ne peuvent être considérées comme sérieusement compromises. Il en est de même pour les chambres qui renferment les divers mécanismes.
  - » La mise en mouvement de la tourelle a été faite à bras d'hommes. On a reconnu que toutes les parties du mécanisme et du pot de presse fonctionnaient avec la plus grande facilité.
  - » Le magasin à poudre a été l'objet d'un examen attentif. Une lézarde qui règne dans toute la longueur de la clef se continue sur les murs du fond; de plus, ceux-ci présentent à leur jonction avec les pieds-droits de la

voûte des lézardes qui indiquent un décollement assez complet. Des fissures se voient aussi dans la voûte du vestibule.

» Des traces peu apparentes d'humidité existent aussi dans ce vestibule; mais le magasin lui-même est parfaitement sec. Cela doit être attribué à l'existence de la seconde voûte qui recouvre celle de la chambre aux poudres.

» Le sol sur lequel repose le fort est constitué par des blocs de nature hétérogène, de dimensions plus ou moins considérables, simplement juxtaposés, et dont les interstices sont partiellement remplis avec des matériaux plus petits, du sable, de la terre.

» Il n'est pas douteux que le tremblement de terre a causé dans cette masse des ébranlements qui ont modifié les conditions d'équilibre du sol et des maçonneries qu'on y a superposées. Et c'est à la mauvaise constitution du sol qu'il faut attribuer les accidents survenus au Barbonnet, car les autres forts de la place de Nice, construits sur des terrains plus homogènes, n'ont subi aucune dégradation.

» Dans la journée du 11 mars, de nouvelles secousses se sont produites; mais on n'a pas encore signalé qu'elles aient aggravé la situation du fort du Barbonnet.

PHYSIQUE DU GLOBE. — Le tremblement de terre du 23 février 1887, observé à Moncalieri. Note du P. F. Denza, présentée par M. Fouqué.

(Renvoi à la Commission.)

- « Je m'empresse de communiquer à l'Académie le diagramme tracé par le séismographe de notre observatoire pour le grand tremblement de terre du 23 février.
- » Le séismographe que nous possédons est du système Cecchi; il se compose d'un parallélépipède, dont chacune des quatre faces est recouverte d'une feuille de papier enduite de noir de fumée. Chaque feuille est de o<sup>m</sup>,40 de longueur, o<sup>m</sup>,10 de largeur. Deux de ces faces sont placées l'une vers le sud, l'autre vers l'ouest; et au devant de chacune d'elles se trouve un pendule; celui qui est placé devant la première oscille suivant le parallèle; l'autre, placé au devant de la seconde, suivant le méridien. Le mouvement de chaque pendule est tracé sur la feuille correspondante par une pointe d'acier. Sur la face du parallélépipède placée vers l'est, une troi-

sième pointe d'acier trace les mouvements d'un poids soutenu verticalement par une spirale élastique, pour les mouvements trépidatoires. Enfin, sur la quatrième face placée vers le nord, une autre pointe d'acier trace les mouvements de deux masses de fonte soutenues par deux robustes ressorts à spirale, pour les mouvements tourbillonnaires.

» Quand l'appareil est en repos, les quatre pointes d'acier touchent l'extrémité inférieure des faces correspondantes. Lorsque a lieu un tremblement de terre, au moyen d'un contact électrique fort délicat, le paral-lélépipède commence à descendre, et la pointe ou les pointes mises en mouvement tracent sur les feuilles correspondantes le diagramme des oscillations éprouvées par l'appareil dont elles font partie. Les pointes qui ne se meuvent pas tracent une ligne droite.

» Le système est réglé de façon que le parallélépipède s'arrête à moitié de sa course, pouvant encore indiquer une seconde secousse. Quand le mouvement, néanmoins, est violent et prolongé, comme celui du 23 février, le parallélépipède parcourt toute sa descente. La durée de cette dernière est de quarante secondes environ, de sorte que chaque pointe parcourt o<sup>m</sup>, or à peu près par seconde. Une horloge, mise en mouvement par le même contact électrique, indique à quelle heure a commencé la secousse. Dans le tremblement de terre du 23 février, la seule feuille placée suivant le parallèle traça une courbe assez distincte et caractéristique, que j'ajoute ici. Les autres ne tracèrent que des signes indistincts : d'où il suit que le mouvement principal fut pour nous suivant le parallèle.

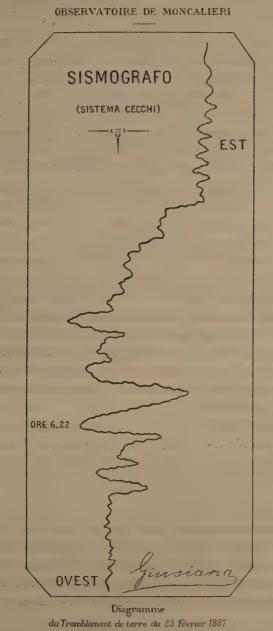
» Examinons un instant le diagramme ci-joint. Il est le seul de toute la région ébranlée qui marque, avec précision, la série des secousses survenues, et, quoiqu'il n'indique que ce qui a eu lieu dans notre observatoire, où le tremblement de terre n'a pas été très violent, il coïncide toutefois partiellement avec les phases que ce dernier a présentées dans les localités de la Ligurie où il a eu le plus d'énergie.

» Le diagramme représente la première secousse, la plus terrible, c'està-dire celle de 6<sup>h</sup>22<sup>m</sup> du matin.

» La partie la plus basse de la courbe indique le frémissement qui a accompagné, ici et ailleurs, les premières secousses. Il a commencé à 6<sup>h</sup>21<sup>m</sup>50<sup>s</sup> environ (heure de Rome). Ensuite a commencé le mouvement alterné, d'abord de l'est à l'ouest ('), puis successivement de l'ouest à l'est, trois fois de suite.

<sup>(1)</sup> Il est évident que la direction des traces sur le papier est inverse à la direction réelle du mouvement du bâtiment et, par conséquent, du parallélépipède.

» Avec cette première partie a coïncidé en Ligurie la première secousse



sussultoire, qui a été la plus désastreuse. Cette période a duré six secondes.

- » Après ce premier mouvement, s'est produite la plus violente secousse ondulatoire à 6<sup>h</sup> 22<sup>m</sup> 6<sup>s</sup>, d'abord de l'ouest à l'est, puis de l'est vers l'ouest, enfin de l'ouest à l'est.
- "C'est à ce moment que s'est produit pour nous le mouvement le plus intense. Nous avons eu ensuite un ébranlement continu, en un sens et en l'autre, suivant le parallèle, avec un maximum à 6<sup>h</sup> 22<sup>m</sup> 14<sup>s</sup>; cet ébranlement a duré dix secondes, avec une inclinaison vers l'ouest qui a augmenté à 6<sup>h</sup> 22<sup>m</sup> 24<sup>s</sup>. Après ce mouvement, l'ondulation a cessé; il y a eu ensuite un nouveau frémissement semblable au premier, mais plus intense, et qui a eu à peu près une durée égale, c'est-à-dire de neuf secondes. A cet instant, le parallélépipède avait parcouru toute sa course : le dernier trait marqué par la pointe fait croire que le mouvement était terminé en ce moment, qui correspond à 6<sup>h</sup> 22<sup>m</sup> 33<sup>s</sup>. Après cela, le pendule a repris sa position normale. Il s'ensuit que, pour nous, la période du maximum a présenté trois renforts principaux qui ont eu lieu à 6<sup>h</sup> 22<sup>m</sup> 6<sup>s</sup>, à 6<sup>h</sup> 22<sup>m</sup> 10<sup>s</sup> et à 6<sup>h</sup> 22<sup>m</sup> 14<sup>s</sup>, et dont la durée totale a été de vingt secondes, durée précisément attribuée à la secousse la plus forte dans la plupart des localités de notre région.
- » Outre le séismographe décrit ci-dessus, l'observatoire de Moncalieri possède six séismographes enregistreurs à pendules de différentes longueurs; le plus court a o<sup>m</sup>, 20 de long, le plus long 1<sup>m</sup>, 20; ils sont très sensibles et tous ont tracé des courbes elliptiques compliquées qui indiquent que, de temps en temps, il y a eu de légères déviations secondaires du nord au sud, ou plutôt vers l'ouest-nord-est et l'est-nord-est, comme je l'ai indiqué, du reste, dans ma relation précédente.
- » Le tromomètre Bertelli (qui indique les petits mouvements de la terre) a été si agité qu'on n'a pu se servir de son tracé, et les indicateurs électriques et mécaniques ont marqué avec précision l'heure et la direction des secousses. »
- M. Alph. Roch adresse une Note sur les dates des tremblements de terre observés à Nice, et formule par la loi suivante les conclusions auxquelles il a été conduit : « En un lieu donné, les chances de tremblement de terre deviennent un maximum aux environs des périodes de 19 années qui suivent un tremblement de terre observé en ce lieu. »

(Renvoi à la Commission.)

M. Carlos Rosas Morales adresse un Mémoire sur la théorie des tremblements de terre.

Renvoi à la Commission.)

M. J. Guillaume adresse, de Peronnas, en Bresse, par l'entremise de M. J. Vinot, des documents relatifs aux tremblements de terre.

(Renvoi'à la Commission.)

M. Jullier adresse, de Montélimar, une Note sur le traitement des vignes phylloxérées « par les eaux de vidange sulfocarbonatées hydrocarburées ».

(Renvoi à la Commission du Phylloxera.)

#### CORRESPONDANCE.

- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance:
- 1° Un Ouvrage de M. Chambrelent portant pour titre : « Les Landes de Gascogne, leur assainissement, leur mise en culture, exploitation et débouchés de leurs produits ».
- 2° Une brochure de M. Eugène Rouché intitulée : « Edmond Laguerre, sa vie et ses travaux ». (Extrait du LVI° Cahier du Journal de l'École Polytechnique.)
- M. Hermite annonce à l'Académie la perte que les Sciences mathématiques ont faite de M. Georges Rosenhain, décédé le 14 de ce mois, à Berlin. Au nom du savant géomètre s'attache une découverte capitale, obtenue en même temps par Göpel, qui en partage la gloire. C'est celle des fonctions quadruplement périodiques de deux variables qui donnent l'inversion des intégrales hyperelliptiques du premier ordre. Elle a été exposée dans un Mémoire auquel l'Académie a décerné, en 1850, le grand prix des Sciences mathématiques, et qui fera à jamais l'admiration des analystes.

## GÉOMÉTRIE. — Sur la rectification des courbes planes unicursales. Note de M. L. RAFFY, présentée par M. Darboux.

« L'arc des courbes algébriques dépend en général des intégrales abéliennes. Il arrive néanmoins qu'il s'exprime algébriquement.

» M. Darboux, qui a appelé mon attention sur ce cas, m'a fait remarquer que toute courbe algébrique dont l'arc est algébrique est la développée d'une autre courbe algébrique. D'ailleurs, la développée plane de

toute courbe algébrique plane a son arc algébrique.

» On peut se proposer de trouver les courbes planes unicursales dont l'arc est non seulement une fonction algébrique, mais une fonction rationnelle des coordonnées de son extrémité; c'est alors une fonction rationnelle du paramètre t qui correspond uniformément aux points de la courbe. D'après la remarque de M. Darboux, ces courbes, qu'on pourrait appeler courbes à arc rationnel, sont les développées des courbes unicursales dont le rayon de courbure est une fonction rationnelle du paramètre t. Nous dirons plus brièvement que les courbes à arc rationnel sont les développées des courbes à courbure rationnelle.

» Voici comment s'obtiennent toutes les courbes à courbure rationnelle. Ce sont les enveloppes des droites représentées par l'équation

(1) 
$$\beta^2 u + \alpha^2 v + 2\gamma = 0,$$

où l'on a posé

$$u = x + iy$$
,  $v = x - iy$ ,

et où  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux fonctions entières arbitraires et  $\gamma$  une fonction rationnelle arbitraire d'un paramètre t. On a ainsi, en désignant par un accent les dérivées prises par rapport à t, ces expressions des coordonnées

(2) 
$$u = \frac{\alpha \gamma' - 2 \gamma \alpha'}{\beta(\alpha \beta' - \beta \alpha')}, \quad v = \frac{\beta \gamma' - 2 \gamma \beta'}{\alpha(\alpha \beta' - \beta \alpha')}.$$

» Les courbes à courbure rationnelle dont on se donne la classe se déduisent immédiatement de l'équation (1).

» On peut aussi chercher celles de ces courbes dont l'ordre est donné. Dans le cas des cubiques réelles, on déduit des formules (2) que u et v

doivent être des polynômes entiers en t. Il suit de là que l'arc est aussi un polynôme entier en t. Donc il n'y a d'autres cubiques à courbure rationnelle (et par conséquent à arc rationnel) que les cubiques à arc entier. Elles s'obtiennent facilement et sont toutes semblables.

» D'autre part, on peut démontrer que toute cubique unicursale à arc algébrique est à courbure rationnelle. On connaît donc toutes les cubiques unicursales à arc algébrique.

» De l'équation (1) on déduit sans peine les expressions générales des coordonnées de toutes les courbes à arc rationnel. Inversement, on peut se donner une fonction rationnelle de t, et chercher s'il existe une courbe unicursale dont l'arc soit exprimé par cette fonction : si l'on s'en tient aux courbes qui ne passent pas par les ombilics du plan, on peut toujours répondre à la question. Ce cas comprend celui où l'arc donné est entier. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur des fonctions uniformes provenant des séries hypergéométriques de deux variables. Note de M. E. Goursat, présentée par M. Hermite.

« Considérons les intégrales définies de la forme

(1) 
$$U = \int_{g}^{h} u^{b_{z-1}} (u-1)^{b_{z-1}} (u-x)^{\mu-1} (u-y)^{\lambda-1} du,$$

où g, h désignent deux des quantités o, i, x, y,  $\infty$ . Ces intégrales satisfont, pourvu qu'elles aient un sens, à un système S de trois équations linéaires du second ordre aux dérivées partielles, qui admettent trois solutions communes linéairement indépendantes. Ce système d'équations a été étudié par MM. Appell et Picard; je rappellerai le résultat suivant dû à M. Picard (Annales de l'École Normale,  $3^{\rm e}$  série, t. II, p. 357). Appelons  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  trois solutions linéairement indépendantes du système S et formons les équations

(2) 
$$\omega_{i_1,\ldots,i_n}$$
 (2)  $\omega_{i_1,\ldots,i_n}$  (2)  $\omega_{i_1,\ldots,i_n}$  (3)  $\omega_{i_1,\ldots,i_n}$  (2)  $\omega_{i_1,\ldots,i_n}$ 

ces équations donnent pour x et y des fonctions uniformes de z et t, toutes les fois que  $\lambda + \mu - 1$ ,  $2 - \lambda - b_4 - b_2$ , et les sommes analogues, sont les inverses de nombres entiers positifs; et ces fonctions appartiennent à la catégorie de fonctions qu'il a nommées hyperfuchsiennes.

» Voici un autre cas particulier où les équations (2) donnent également pour x et y des fonctions uniformes de z et de t; mais, au lieu de fonctions hyperfuchsiennes, on a des fonctions quadruplement périodiques de ces deux variables. Prénons, dans les intégrales définies (1),

$$\lambda = \mu = b_1 = b_2 = \frac{3}{4}$$

et considérons les intégrales définies

(3) 
$$\int_{\varepsilon}^{h} \frac{du}{\sqrt[4]{u(u-1)(u-x)(u-y)}},$$

g et h désignant deux des quantités o, 1, x, y. Les équations linéaires du système S correspondant admettent pour intégrale particulière une constante quelconque. Choisissons deux autres intégrales particulières distinctes de ce système,  $\omega_1$  et  $\omega_2$ ; on démontre, par des considérations toutes pareilles à celles dont s'est servi M. Picard, que les deux équations

$$(4), \quad \omega_1 = z, \quad \omega_2 = t$$

donnent pour x et y des fonctions uniformes de z et de t. Pour reconnaître la nature de ces fonctions, je prends le groupe de substitutions relatif au système S; en choisissant convenablement les intégrales  $\omega_t$  et  $\omega_2$ , les substitutions fondamentales de ce groupe seront les suivantes:

$$\Sigma_{_{4}}\left\{egin{array}{ll} \omega_{_{4}}'=-\omega_{_{4}}, & \Sigma_{_{2}}\left\{egin{array}{ll} \omega_{_{4}}''=\omega_{_{2}}, & \Sigma_{_{3}}\left\{egin{array}{ll} \omega_{_{4}}''=-i\omega_{_{4}}+2\pi\imath. \end{array}
ight. \end{array}
ight.$$

» On en déduit immédiatement que les dérivées partielles

$$\frac{\partial z}{\partial x}$$
,  $\frac{\partial z}{\partial y}$ ,  $\frac{\partial t}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial t}{\partial y}$ 

n'admettent, pour un système particulier de valeurs attribuées à x et à y, que seize systèmes de valeurs distinctes; d'après la nature de leurs points singuliers, ces dérivées partielles seront, par conséquent, des fonctions algébriques de x, y. D'un autre côté, on connaît la forme d'un système fondamental d'intégrales du système S dans le voisinage des couples de valeurs singulières; pour les valeurs attribuées à  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $b_4$ ,  $b_2$ , ces intégrales conservent toujours des valeurs finies : ce qu'on peut, du reste, démontrer directement d'après leur expression (3). On est donc conduit à conclure de ces diverses remarques que z et t, considérées comme fonctions de x et de y, sont des intégrales de différentielles totales de première espèce.

» On vérifie aisément ce résultat en calculant les dérivées partielles  $\frac{\partial z}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial z}{\partial y}$ ,  $\frac{\partial t}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial t}{\partial x}$ . Ces dérivées s'expriment au moyen de la série hypergéométrique ordinaire, où  $\alpha = \frac{5}{4}$ ,  $\beta = \frac{3}{4}$ ,  $\gamma = \frac{3}{2}$ , et l'on trouve ainsi que les différentielles totales en question sont des combinaisons linéaires des deux suivantes

$$\frac{\mathbf{I}}{\sqrt{\sqrt{x(y-1)}+\sqrt{y(x-1)}}} \left[ \frac{dx}{\sqrt{x(x-1)}} + \frac{dy}{\sqrt{y(y-1)}} \right],$$

$$\frac{\mathbf{I}}{\sqrt{\sqrt{x(y-1)}-\sqrt{y(x-1)}}} \left[ \frac{dx}{\sqrt{x(x-1)}} - \frac{dy}{\sqrt{y(y-1)}} \right].$$

Posons

$$Z = \left[ a\sqrt{\sqrt{x(y-1)} + \sqrt{y(x-1)}} + b\sqrt{\sqrt{x(y-1)} - \sqrt{y(x-1)}} \right] \sqrt{x(x-1)},$$

a et b désignant deux constantes distinctes et différentes de zéro; Z sera racine d'une équation du seizième degré en Z

(5) 
$$F(x,y,Z) = 0$$

et les différentielles précédentes prendront la forme

$$P dx + Q dy$$
,  $P_1 dx + Q_1 dy$ ,

P, P, Q, Q, désignant des fonctions rationnelles de x, y, Z. Les équations (4) pourront être remplacées par les suivantes

$$dz = P dx + Q dy,$$
  
$$dt = P_1 dx + Q_1 dy,$$

et l'on en déduira pour x, y et Z des fonctions uniformes à quatre paires de périodes de z et de t, de telle façon qu'à un point de la surface (5) ne corresponde, abstraction faite de multiples de périodes, qu'un système de valeurs de z et de t. Le calcul des périodes se fait sans difficulté au moyen des substitutions  $\Sigma_1$ ,  $\Sigma_2$ ,  $\Sigma_3$ .

» Le cas particulier que je considère dans cette Note est analogue au cas particulier de la série hypergéométrique ordinaire, où l'on a

$$1-\gamma=\frac{4}{3}$$
,  $\gamma-\alpha-\beta=\frac{4}{3}$ ,  $\beta-\alpha=\frac{4}{3}$ .

On sait aussi que, toutes les fois que  $1 - \gamma$ ,  $\gamma - \alpha - \beta$ ,  $\beta - \alpha$  sont des nombres commensurables qui, réduits à leur plus simple expression, ont 3

pour dénominateur commun, la variable indépendante et l'intégrale générale s'expriment au moyen des fonctions  $\Theta$ . On peut rattacher de même au cas particulier qui vient d'être examiné toute une suite de systèmes S pour lesquels les variables indépendantes et l'intégrale s'exprimeront au moyen des fonctions  $\Theta$  de deux variables. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les séries hypergéométriques de deux variables. Note de M. E. Picard, présentée par M. Hermite.

« M. Goursat a bien voulu m'indiquer dernièrement les résultats auxquels l'a conduit la considération d'une intégrale hypergéométrique particulière de deux variables (Comptes rendus de cette séance). J'avais, il y a quelque temps déjà, étudié de mon côté ce cas particulier, qui peut être considéré comme un cas limite de ces cas plus généraux dans lesquels les séries hypergéométriques de deux variables conduisent à des fonctions hyperfuchsiennes, et dont j'ai fait précédemment l'étude (Annales de l'École Normale, 1885). J'ai montré, dans ce Mémoire, qu'à toute intégrale hypergéométrique

$$\int_{s}^{h} u^{b_{1}-1}(u-1)^{b_{2}-1}(u-x)^{\mu-1}(u-y)^{\lambda-1}du \qquad (g,h=0,1,x,y,\infty),$$

ou au système S d'équations linéaires aux dérivées partielles correspondant, on peut associer une forme quadratique de trois variables à indéterminées conjuguées, qui reste invariable par les substitutions du groupe du système S. Le discriminant de cette forme est, en général, différent de zéro, et c'est précisément en recherchant ce que deviendraient les fonctions hyperfuchsiennes dans un cas où ce discriminant serait nul, que j'ai été conduit au cas particulier donné par  $\lambda = \mu = b_4 = b_2 = \frac{3}{4}$ .

» Dans cette hypothèse, en désignant par  $\omega_4$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  trois solutions convenables du système S et appliquant les formules générales de mon Mémoire, la forme quadratique se réduit à

norme 
$$[\omega_1 - (1-i)\omega_2 + i\omega_3]$$
.

» En posant alors

$$u = \frac{\omega_1}{\omega_1 - (1 - i)\omega_2 + i\omega_3}, \quad v = \frac{\omega_3}{\omega_1 - (1 - i)\omega_2 + i\omega_3}$$

les substitutions relatives à u et v sont de la forme (1)

$$(u, v, au + bv + c, a'u + b'v + c').$$

» L'inversion des équations

$$v(u(x, y) = z, \dots, v(x, y) = t$$

donne pour x et y des fonctions uniformes de z et t, doublement périodiques séparément par rapport à chacune des variables.

» Je profiterai de l'occasion pour indiquer un autre exemple, qui ne se rapporte plus, comme le précédent, à un cas limite, mais conduit à de véritables fonctions hyperfuchsiennes. Cet exemple est donné par

$$b_1 = \mu = b_1 = \frac{3}{4}$$
,  $b_2 = \frac{4}{4}$ . Since  $b_3 = \frac{4}{4}$ .

PHYSIQUE. — Sur les chaleurs latentes de vaporisation de quelques substances très volatiles. Note de M. James Chappuis, présentée par M. Debray.

« On a fort peu de données numériques sur les chaleurs latentes d'ébullition des substances liquides qui passent à l'état gazeux à des températures inférieures à o°.

» Favre a fait connaître le résultat de ses expériences sur l'acide sulfureux, le protoxyde d'azote et l'acide carbonique solide; sa méthode permet de mesurer directement la chaleur latente d'évaporation des liquides à leur température d'ébullition sous la pression atmosphérique.

» Les recherches de Regnault ont porté sur un bien plus grand nombre de substances; mais on sait dans quelles circonstances les procès-verbaux de la plus grande partie de ses expériences furent détruits en 1870, et comment Regnault ne retrouva et ne publia, par conséquent, que les résultats numériques relatifs à l'ammoniaque et à l'acide carbonique liquides. La méthode qu'il a décrite est générale et permettrait d'obtenir la chaleur latente d'ébullition à des températures variées, comprises entre 0° et + 25°; mais les calculs en sont extrêmement compliqués; en particu-

<sup>(1)</sup> D'une manière générale on est conduit à des groupes de substitutions de cette forme, quand la relation  $\lambda + \mu + b_1 + b_2 = 3$  est vérifiée, car alors une des intégrales de S se réduit à une constante.

lier, la chaleur absorbée par la détente de la vapeur forme souvent une partie considérable de la chaleur totale observée.

» La méthode que j'ai appliquée au chlorure de méthyle, à l'acide sulfureux et au cyanogène, et dont je compte poursuivre l'application à d'autres substances l'hiver prochain, repose sur l'emploi du calorimètre à glace de Bunsen, et permet de déterminer, avec une précision relativement assez grande, les chaleurs latentes d'ébullition à 0°, sous la tension maximum correspondant à la fusion de la neige; le mode expérimental employé permet d'éviter l'effet de la détente et par conséquent toute correction provenant de ce phénomène.

» La partie essentielle de l'appareil se compose d'un réservoir cylindrique en verre fermé par le bas et contenant le liquide à évaporer : ce récipient est surmonté d'un tube capillaire en serpentin, d'un très grand développement sous une faible hauteur, soudé à un tube à dégagement ordinaire, dont l'extrémité ouverte est solidement mastiquée dans un robinet à pointe en acier, présentant une tubulure latérale.

» Le récipient, étant aux deux tiers plein du liquide en expérience, est pesé et plongé dans le calorimètre Bunsen où il est entouré, ainsi que le serpentin, de mercure. L'expérience est conduite comme une expérience calorimétrique ordinaire, le robinet à pointe est ouvert au moment convenable et la vapeur s'échappe de l'appareil; un tube à dégagement la conduit dans de l'huile d'où on la voit s'échapper bulle à bulle; elle a dû traverser le serpentin, dont le développement en longueur n'est pas moindre que o<sup>m</sup>, 30: elle a donc pris la température de o°; elle se détend à l'ouverture du tube d'acier qui est séparé du calorimètre par un tube de verre d'environ o<sup>m</sup>, 15 de longueur; quant à la diminution de pression dans l'intérieur de l'appareil, si elle est indispensable pour que la vapeur puisse prendre naissance, elle est aussi faible qu'on le désire, puisqu'on peut ralentir autant qu'on le veut la vitesse du dégagement gazeux.

» Le robinet étant refermé, on attend, pour retirer l'appareil à évaporation, que la marche du mercure dans le tube calibré, maintenu à o, soit devenue de nouveau régulière et que l'on ait procédé aux lectures nécessaires pour la correction du déplacement de la colonne de mercure.

» La variation de poids p de l'appareil à évaporation ne mesure pas le poids  $\varpi$  du liquide transformé en vapeur, mais bien le poids de vapeur sorti de l'instrument; il est facile d'ailleurs de calculer la relation qui existe entre ces deux nombres : la différence des pesées, avant et après l'expé-

rience, donne en effet la différence entre le poids du liquide qui a passé à l'état de vapeur et le poids de la vapeur saturée qui occupe le même volume; d'où l'on conclut facilement que

$$\sigma = p \frac{d_l}{d_l - d_o},$$

 $d_t$  et  $d_\nu$  étant les poids de l'unité de volume du liquide et de la vapeur à 0° et sous la tension maximum du liquide en expérience à cette température; le premier de ces nombres est connu pour plusieurs gaz liquéfiés; le second, s'il n'a pas été mesuré directement, peut sans inconvénient se calculer par la formule générale des densités de vapeur.

» Si l'on désigne par m le volume à o, corrigé, du mercure sorti du calorimètre, la chaleur latente sera donnée par la formule

$$L = A \frac{m}{\overline{\omega}};$$

A, constante commune aux divers appareils de Bunsen que j'ai employés, a pour valeur 1,13322; le tube gradué permettait d'évaluer o<sup>mme</sup>,02; les pesées étaient faites au demi-milligramme; dans ces conditions, l'erreur peut être de quelques millièmes et atteindre, par conséquent, la première décimale des nombres représentant les chaleurs latentes.

» J'ai obtenu ainsi les résultats suivants :

» Je donnerai, dans un prochain Mémoire, le détail de ces expériences, qui ne saurait trouver place ici, et je montrerai :

» 1° Que la vitesse de l'expérience, c'est-à-dire le poids de substance évaporé à la minute, a une influence considérable sur le résultat; lorsque cette vitesse est comprise entre 8<sup>mgr</sup> et 16<sup>mgr</sup> à la minute, les valeurs de L sont constantes; elles cessent de l'être quand les vitesses sont comprises entre 20<sup>mgr</sup> et 60<sup>mgr</sup> à la minute.

<sup>(</sup>¹) La densité à oº du cyanogène liquide n'étant pas connue, je n'ai pu calculer w et j'ai dû me servir de p pour le calcul de L; le nombre 103,7 est donc trop grand, probablementd'environ une demi-calorie.

» 2º Que, dans le cas où la vitesse d'évaporation est comprise entre les limites indiquées, la température de l'appareil à évaporation ne s'abaisse pas au-dessous de — o°, 3. »

ÉLECTRICITÉ. — Sur la détermination du coefficient de self-induction (1). Note de MM. P. Ledeboer et G. Maneuvrier, présentée par M. Lippmann.

« Pour mesurer le coefficient de self-induction d'une bobine sans fer et n'ayant que très peu de tours de fil, nous nous servons de la méthode suivante.

» La bobine de résistance R, dont on cherche le coefficient de self-induction L, est établie en équilibre électrique dans un pont de Wheatstone employé sous la forme de pont à fil divisé. Le curseur étant amené au milieu du fil divisé, on produit l'équilibre à l'aide d'un fil de maillechort formant la quatrième branche du pont. Un interrupteur tournant, intercalé dans le circuit de la pile et dans celui du galvanomètre, fait passer à chaque tour l'extra-courant de rupture dans le galvanomètre. On obtient ainsi une déviation permanente. Nous éliminons ensuite la constante du galvanomètre et l'intensité du courant, qui passe dans la bobine, en faisant une seconde expérience. On arrête l'interrupteur et l'on déplace la manette d'une petite quantité  $\varepsilon$ : cela détruit l'équilibre du pont et provoque dans le galvanomètre le passage d'un faible courant, qui produit une déviation  $\alpha$ . On trouve alors le coefficient de self-induction L, en portant ces valeurs de  $\delta$  et  $\alpha$  dans la formule

$$L = R^{\frac{2\varepsilon}{l}} \frac{1}{n} \frac{\delta}{\alpha},$$

l étant la longueur du fil divisé qui correspond à la résistance R et n le nombre de tours par seconde de l'interrupteur tournant.

» Nous avons d'ailleurs vérifié l'exactitude de cette méthode en comparant les résultats qu'elle donnait, pour le coefficient de self-induction de deux bobines différentes quelconques, avec les résultats fournis par la me-

<sup>(1)</sup> Ce travail a été effectué au Laboratoire des recherches (Physique), à la Sorbonne.

sure directe de l'extra-courant. Voici les nombres trouvés :

		Méthode	
		précédente.	directe.
re bobine	R == 0°hm, 122	L=0,00101	0,00102 (×109°cm)
2° »	$R = 0^{\text{ohm}}, 431$	L = 0,00142	0,00143

- » Nous avons constaté, en outre, qu'en remplaçant la bobine par un fil droit, il ne se produit aucune déviation appréciable lorsqu'on fait tourner l'interrupteur.
- » Nous avons appliqué cette méthode à la mesure des coefficients de selfinduction d'un électrodynanomètre de Siemens, et nous avons trouvé les valeurs suivantes :

	R	. L	L
	ohms.	10° cm.	·
Gros fil (appareil entier)	0,010	0,0000035	0,00035
» (cadre fixe seul)	0,0060	0,0000023	0,00038
» (cadre mobile seul)	0,0040	0,0000012	0,00031
Fil fin (appareil entier)	0,431	0,00142	0,0032

- » Le cadre mobile de l'appareil n'a que 4 tours de fil; le cadre fixe (gros fil) en a 7.
- » Ces nombres se prêtent à la vérification du fait suivant. Dans l'électrodynamomètre Siemens la bobine mobile a son axe perpendiculaire à celui de la bobine fixe, et le courant traverse les deux bobines en tension. Il en résulte que l'induction mutuelle entre ces deux bobines est nulle et que, dès lors, le coefficient de self-induction de l'appareil entier doit être la somme des coefficients de self-induction des deux parties.
- » Cela se trouve en effet vérifié par des nombres précédemment obtenus. En particulier (comme cela a lieu approximativement dans ce cas), lorsque les rapports  $\frac{L}{R}$  sont égaux pour les deux bobines partielles, le calcul montre que l'on doit avoir la même valeur du rapport pour l'appareil entier. Or, ce rapport  $\frac{L}{R}$  a ici la valeur de 0,00038 pour le cadre fixe, la valeur de 0,00031 pour le cadre mobile et la valeur de 0,00035 pour l'appareil entier.
- » On sait que c'est ce rapport  $\frac{L}{R}$  qui intervient dans le cas des mesures relatives aux courants alternatifs, et c'est précisément en vue d'une étude de ces courants que nous avons entrepris ces expériences préliminaires.

» Comme on le voit, notre méthode consiste en une adaptation nouvelle des méthodes connues de Maxwell et de lord Rayleigh au cas particulier où le coefficient est trop faible pour produire dans le galvanomètre une impulsion appréciable. Elle présente, en outre, l'avantage de rendre inutile l'emploi d'un galvanomètre balistique et de rendre possible et pratique l'emploi d'un galvanomètre ordinaire à miroir. Nous l'avons préférée d'ailleurs aux autres méthodes de mesure des faibles coefficients de self-induction, et notamment à la méthode de M. H.-F. Weber (modification de celle de M. Hughes), parce qu'elle conduit à une formule très simple et qu'elle ne nécessite, en dehors du pont de Wheatstone, d'autre dispositif expérimental qu'un interrupteur tournant. »

# CHIMIE MINÉRALE. — Étude sur les vanadates alcalins. Note de M. A. DITTE, présentée par M. Debray.

- « L'acide vanadique présente certaines analogies avec les acides phosphorique et arsénique : ainsi ces corps paraissent entrer au même titre dans la constitution des divers groupes d'apatites et de wagnérites, et il y aurait intérêt, au point de vue de la place que doit occuper le vanadium dans la classification des corps simples, à connaître jusqu'où ces analogies se poursuivent, à savoir entre autres choses si elles se retrouvent dans ces sels; mais les vanadates métalliques sont mal connus; les uns n'ont été obtenus qu'à l'état de précipités cristallins ou amorphes; d'autres, mieux cristallisés, présentent des compositions différentes avec les chimistes qui les ont analysés, et qui ne sont pas toujours d'accord sur les circonstances dans lesquelles ils se produisent; d'autres enfin sont indiqués comme ayant des formules compliquées et peu vraisemblables. Dans l'espoir d'élucider la question j'ai repris l'étude de ces composés; elle m'a donné des résultats nets et simples que je demande à l'Académie la permission de lui faire connaître en examinant tout d'abord les vanadates alcalins.
- » I. Vanadates de potasse. 1° VO<sup>5</sup>, KO. Le vanadate neutre de potasse se produit quand on dissout dans l'eau équivalents égaux d'acide et de base; il cristallise assez difficilement, et suivant les circonstances, avec des proportions d'eau variables.
- » La dissolution de l'acide vanadique dans la potasse se fait avec un dégagement de chaleur notable; la liqueur lentement évaporée dans le vide donne bientôt au fond du vase un dépôt de petites sphères translu-

cides qui grossissent peu à peu et finissent par atteindre un diamètre de 1<sup>cm</sup> et plus; elles sont fragiles et constituées par de fines aiguilles qui rayonnent à partir d'un centre et contiennent 2(VO<sup>5</sup>, KO), 5HO. L'eau mère dépose des aiguilles blanches, soyeuses, nacrées, et plus hydratées; leur composition correspond à la formule VO<sup>5</sup>KO, 6HO.

» Si la liqueur renferme un petit excès de potasse, les cristaux qui s'y forment sont encore des prismes très allongés, soyeux et brillants, mais ne retenant que 4<sup>éq</sup> d'eau.

» Quand on dissout l'acide vanadique dans le poids équivalent de carbonate de potasse, on obtient par évaporation lente des hémisphères hérissés de pointes et constitués par des aiguilles qui partent du centre du mamelon; elles contiennent VO<sup>5</sup>KO, 3HO. Tous ces hydrates s'effleurissent quand on les chauffe, perdent leur eau, puis fondent en un liquide jaune clair qui se solidifie en une masse blanche nacrée, à cassure lamelleuse, de vanadate neutre anhydre; celui-ci se dissout très lentement dans l'eau, tandis que ses hydrates y sont fort solubles, et, pour obtenir des cristaux nets, faciles à séparer de l'eau mère, il convient d'opérer sur une quantité considérable de matière.

» 2° 2VO<sup>5</sup>, KO. — Lorsque l'on sature à 80° environ une solution de carbonate de potasse avec un excès d'acide vanadique, on obtient une liqueur grenat qui dépose, en se refroidissant, des lames rouge orangé dont la formule est 2 VO<sup>5</sup>, KO, 10 HO. Toutefois, selon la température à laquelle la cristallisation s'effectue, on peut obtenir aussi des cristaux d'un rouge un peu plus foncé ne contenant que 8<sup>éq</sup> d'eau.

» Lorsque l'on mélange à une solution d'acide vanadique dans la potasse une quantité d'acide acétique suffisante pour la rendre franchement acide, on obtient une liqueur rouge, qui, concentrée à 80° environ, dépose, en se refroidissant, le sel à 10<sup>éq</sup> d'eau sous la forme de belles lames hexagonales, transparentes et brillantes; si les cristaux se déposent à plus haute température, ils sont jaune orangé et ne retiennent que 3 HO; si on les fait bouillir dans la liqueur mère, ils se transforment à mesure que celle-ci se concentre, les paillettes perdent leur eau et se changent en petits cristaux très brillants rouge foncé de bivanadate anhydre 2 VO<sup>5</sup>, KO.

» 3° 3VO<sup>5</sup>, 2KO. — Les eaux mères des opérations précédentes qui contiennent une certaine quantité d'acétate de potasse, concentrées par ébullition, déposent quand elles se refroidissent des paillettes jaune orangé dont la composition correspond à la formule 3VO<sup>5</sup>, 2KO, 6HO.

» 4° 3VO<sup>5</sup>, KO. — En dissolvant de l'acide vanadique en excès dans du

carbonate de potasse, puis ajoutant une grande quantité d'acide acétique, il se forme une liqueur rouge-grenat qui, chauffée vers 70°, dépose de petits cristaux orangés de vanadate 3 VO<sup>5</sup>, KO, HO; la liqueur filtrée et refroidie donne, au bout de quelques heures, des cristaux transparents rougegrenat, chargés de facettes brillantes, et qui renferment 3 VO<sup>5</sup>, KO, 5 HO.

» Tous ces sels acides hydratés perdent leur eau quand on les chauffe et deviennent rouge brun foncé; ils fondent ensuite en un liquide brun qui se solidifie en une masse cristalline presque noire, très difficile à dissoudre dans l'eau; ils se forment, comme on vient de le voir, dans des liqueurs plus ou moins acides. Examinons maintenant ce qui se passe dans des dissolutions renfermant un excès d'alcali.

» 5° VO<sup>5</sup>, 2KO. — Un équivalent d'acide vanadique dissous dans de l'eau contenant un peu plus de 2<sup>éq</sup> de potasse donne une solution qui, filtrée et évaporée dans le vide, se concentre jusqu'à devenir un sirop épais; il commence alors à se déposer de beaux cristaux incolores et transparents qui renferment VO<sup>5</sup>, 2KO, 4HO. Ils perdent leur eau quand on les chauffe et se dessèchent en une masse blanche qui fond à température plus élevée; elle se solidifie, quand on la laisse refroidir, en une substance cristalline à cassure rayonnée qui est le sel anhydre VO<sup>5</sup>, 2KO.

» 6° VO<sup>5</sup>, 3KO. — Ce composé se produit dans des circonstances analogues à celles qui précèdent, mais avec 3<sup>éq</sup> de potasse, pour 1<sup>éq</sup> d'acide environ; la liqueur concentrée dans le vide se réduit en un sirop dans lequel se développent au bout de quelque temps de grands cristaux incolores, cannelés et transparents; ils sont déliquescents, et, suivant la température à laquelle ils se sont produits, ils renferment VO<sup>5</sup>, 3KO, 9HO ou VO<sup>5</sup>, 3KO, 12HO; la liqueur impure se sursature facilement et souvent elle se prend en masse, au lieu de donner des cristaux distincts, faciles à débarrasser de leur eau mère. Ces cristaux perdent leur eau quand on les chauffe et laissent le sel anhydre sous la forme d'une substance blanche, très soluble dans l'eau.

» 7° VO<sup>3</sup>, 4KO. — Enfin, quand on ajoute un grand excès de potasse caustique à de l'acide vanadique, la liqueur qu'on obtient, évaporée à consistance de sirop, ne cristallise pas, même au bout de plusieurs jours; agitée avec de l'alcool, elle se rassemble en une couche huileuse au fond de ce liquide et y demeure en surfusion; mais, si, après l'avoir lavée à l'alcool pour enlever l'excès de potasse, on la soumet à l'action d'un mélange réfrigérant, elle se prend en une masse rayonnée et nacrée qui emprisonne le liquide et qui ne fond pas à la température ordinaire. Cette substance,

quoique très hygrométrique, peut cependant être desséchée dans le vide sur des plaques de porcelaine porcuse; il reste alors de belles aiguilles blanches et brillantes qui renferment VO<sup>5</sup>, 4KO, 20HO.

» Ce composé fond dans son eau de cristallisation dès qu'on le chauffe; puis l'eau disparaît, et le sel anhydre reste sous la forme d'une matière blanche qui, même au bon rouge, ne fond qu'avec difficulté. »

## Note de M. A. Joly, présentée par M. Debray.

- « Dans une précédente Communication (Comptes rendus, t. CIII, p. 1197), j'ai montré que le mélange de deux liqueurs contenant  $1^{\acute{e}q}$  de phosphate disodique ( $1^{\acute{e}q} = 6^{lit}$ ) et  $2^{\acute{e}q}$  de chlorure de strontium ( $1^{\acute{e}q} = 2^{lit}$ ) présentait trois phases successives : une première phase, très courte, correspondant à la formation immédiate d'un précipité gélatineux trimétallique; une seconde, pendant laquelle une cristallisation se produit; enfin une troisième transformation a lieu, d'une très grande lenteur, signalée par le changement du précipité cristallisé en un précipité cristallin de phosphate distrontianique, en même temps que le liquide, acide au tournesol, mais neutre au méthyl-orange, devient peu à peu neutre au tournesol.
- » La seconde et la troisième phase de la réaction, lorsque toutes les précautions ont été prises pour ne laisser sur les parois des vases aucune trace d'un précipité cristallin provenant d'opérations antérieures, sont nettement séparées; pendant quelques minutes, le thermomètre reste stationnaire, et l'on peut profiter de ce temps d'arrêt pour isoler le produit cristallisé intermédiaire et l'étudier.
- » Ce précipité est formé de petits cristaux cubiques, à peu près insolubles dans l'eau froide; les lavages n'altèrent pas sa composition, qui est celle d'un phosphate double tribasique

#### $PO^8 Sr^2 Na + 18 HO$ .

» La formation d'un tel composé explique l'acidité de la liqueur et, si la précipitation était complète, on pourrait écrire la réaction

$$PO^{8}Na^{2}H + 2SrCl = \frac{1}{2}PO^{8}Sr^{2}Na + \frac{1}{2}PO^{8}NaH^{2} + NaCl + SrCl.$$

» Si, sans séparer le précipité du liquide, on additionne celui-ci de phé-

nolphtaléine et si l'on verse goutte à goutte de la soude (1<sup>éq</sup> = 2<sup>lit</sup>), on obtient un précipité gélatineux qui cristallise rapidement et, au moment où le réactif coloré accuse la présence d'un excès d'alcali, on a versé 1<sup>éq</sup> d'alcali; le liquide ne renferme plus que du chlorure de sodium et le poids du sel recueilli est celui qui correspond à la réaction

$$PO^8Na^3 + 2SrCl = PO^8Sr^2Na + 2NaCl$$
.

» Le sel obtenu dans ces conditions peut être maintenu en présence du liquide ou lavé à l'eau froide, sans subir d'altération. Cette réaction effectuée au sein du calorimètre donne (acide et bases dissous)

- » Il est possible, dès lors, de préciser, plus nettement que dans les Communications précédentes, le mécanisme des réactions successives. Au moment où le dépôt du sel double s'est effectué, la liqueur doit contenir un phosphate monosodique et du chlorure de strontium. Or des expériences antérieures sur les doubles décompositions entre le phosphate monosodique et les chlorures alcalino-terreux m'ont montré que le mélange des deux liqueurs ne donne tout d'abord aucun précipité et aucun phénomène thermique; mais, au bout de quelques instants, surtout lorsqu'on frotte vigoureusement les parois du vase, un précipité de phosphate dimétallique cristallisé se produit, en même temps qu'il y a mise en liberté d'acide. Si les choses se passent ainsi, dans le cas actuel, l'acide libre réagit à chaque instant sur le phosphate précipité qu'il transforme en phosphate monosodique et sel distrontianique, et la réaction se poursuit jusqu'à ce que la précipitation du phosphate distrontianique soit complète.
- » Inversement, on peut revenir au sel double. Lorsque la tranformation en phosphate dimétallique est à peu près complète, ajoutons goutte à goutte une dissolution de soude à la liqueur très légèrement acide, maintenue en présence du précipité et additionnée de phénolphtaléine. Chaque goutte d'alcali détermine la formation d'un précipité gélatineux qui cristallise presque aussitôt; la liqueur, qui était devenue tout d'abord alcaline au réactif coloré, se décolore et, lorsque la coloration de la phénolphtaléine devient persistante, on a versé exactement réq de soude.
- » Un arséniate de même composition peut être obtenu en cristaux volumineux.
- » Lorsqu'on verse, en effet, dans une dissolution d'arséniate disodique ( $1^{\acute{e}q} = 6^{lit}$ ) une dissolution contenant  $2^{\acute{e}q}$  de chlorure de strontium

(tèq = 2lit), on n'observe tout d'abord aucun précipité, la liqueur reste alcaline au tournesol et la température du mélange est exactement la moyenne de celles des deux liqueurs. Au bout de quelques instants, si l'on frotte les parois du vase, on voit apparaître un précipité cristallin qui augmente lentement; en même temps, la liqueur devient acide au tournesol, tout en restant neutre au méthyl-orange. Si, au lieu de déterminer une cristallisation rapide, on abandonne la liqueur à elle-même, de grandes trémies cubiques se développent peu à peu et au bout de vingt-quatre heures la réaction est terminée.

- » Séchés à l'air libre, après lavage à l'eau froide, leur composition correspond exactement à la formule AsO<sup>8</sup> Sr<sup>2</sup>Na + 18HO.
- » La liqueur au sein de laquelle ces cristaux se sont formés est acide au tournesol, et la précipitation de l'acide arsénique est incomplète. Elle ne le devient que si l'on ajoute peu à peu réq de soude, et la réaction peut être formulée

$$AsO^8Na^3 + 2SrCl = AsO^8Sr^2Na + 2NaCl.$$

» De cette réaction effectuée à + 10°, on déduit

- » Mais, lorsqu'on le maintient au contact de la liqueur acide au sein de laquelle il s'est formé, le sel ne subit aucune altération ultérieure. Il est facile de s'assurer, en effet, que le mélange de deux dissolutions, l'une d'arséniate monosodique, l'autre de chlorure de stroutium, ne se trouble pas lorsqu'on exerce une action mécanique sur les parois du vase; le mélange ne paraît pas équivalent à l'arséniate monostrontianique, qui ne se dissout dans l'eau qu'en se décomposant en acide libre et arséniate distrontianique. Mais si on élève la température vers 60°, la liqueur se trouble et laisse déposer une poudre cristalline d'arséniate As O' Sr² (¹).
- » L'étude des phénomènes qui accompagnent la précipitation des phosphate et arséniate de chaux semble accuser la formation d'un sel double; mais les faits sont moins nets, et je n'ai pas réussi jusqu'à présent à préparer un sel double en cristaux bien définis et sur la composition desquels il ne puisse subsister aucun doute.
  - » Dans le cas de la baryte, la transformation du précipité obtenu en ver-

<sup>(1)</sup> Dans deux Notes précédentes (Comptes rendus, t. CIII, p. 1129 et 1197), le phosphate distrontianique cristallisé a été formulé à tort avec 2 H<sup>2</sup> O<sup>2</sup>.

sant 2<sup>éq</sup> de Ba Cl dans 1<sup>éq</sup> de phosphate ou d'arséniate disodiques est tellement rapide qu'il n'est pas possible d'observer la formation d'un sel double.

CHIMIE. — Sur quelques combinaisons ammoniacales du chlorure de cadmium.

Note de M. G. André, présentée par M. Berthelot.

- « J'ai préparé quelques combinaisons du chlorure de cadmium avec l'ammoniaque : ce sujet a déjà été traité principalement par Croft et de Hauer; mais il ne m'a pas paru inutile de reprendre cette question, surtout au point de vue des comparaisons qu'elle fait naître entre les trois métaux zinc, cuivre, cadmium, dont les oxydes sont solubles dans l'ammoniaque.
- » I. Si l'on dissout, lentement et en refroidissant bien, du chlorure de cadmium dans l'ammoniaque à 20 pour 100 et que l'on fasse passer, toujours en refroidissant, un courant prolongé de gaz ammoniac dans le liquide, on voit, au bout de quelque temps, se produire un précipité formé de petits cristaux dont la quantité augmente peu à peu. Ces cristaux, recueillis immédiatement et séchés sur du papier sous une cloche, m'ont donné, dans une première préparation, la composition suivante :

### 2 CdCl, 5 AzH<sup>3</sup>.

	Calculé.	Trouvé.
Cl	26,49	26,46
Cd	41,79	41,44
AzH <sup>3</sup>	31,72	31,67

- » Ce corps, le seul que j'aie obtenu anhydre, ne dégage pas trace d'eau quand on le chauffe dans un petit tube, mais il fond en donnant un sublimé blanc.
- » Une autre préparation m'a fourni un composé un peu différent et hydraté:

## CdCl, 2AzH<sup>3</sup>, $\frac{4}{2}$ HO.

	Calculé.	Trouvé.
Cl	27,30	1,27,08
Cd	43,07	43,19
Az H <sup>3</sup>	26,15	25,65

» Très altérable, comme le précédent, il dégage de l'eau quand on le

chauffe dans un petit tube, puis il fond en donnant des vapeurs ammoniacales. Il se décompose au contact de l'eau.

- » On sait que Divers a préparé un chlorure de zinc ammoniacal de la formule 2ZnCl, 5AzH³, 2HO en dissolvant à froid le chlorure de zinc dans l'ammoniaque, faisant passer ensuite dans le liquide un courant prolongé de AzH³, redissolvant à une douce chaleur le précipité formé, puis laissant reposer. J'ai obtenu, par ce même procédé, il y a quelques années, un bromure de zinc ammoniacal de même composition, mais anhydre.
- » Je vais revenir sur les composés qui prennent naissance quand on redissout, comme dans cette expérience, par une faible élévation de température, le précipité cristallin de chlorure ammoniacal de cadmium.
- » Voyons ce qui se passe avec le chlorure de cuivre : en opérant, comme je l'ai fait plus haut, avec ce chlorure, on obtient aussi, par un courant prolongé de AzH³, un précipité cristallin formé de très petites aiguilles qui, séchées sur du papier, ont une couleur bleue tirant sur le violet. Leur formule est

#### 2CuCl, 5AzH3, 3HO;

elles attirent vivement l'humidité de l'air.

	Calculé.	Trouvé.
Cl,,	28,81	28,97
Cu	25,73	26,14
$AzH^3$	34,49	34,78

- » On retrouve donc encore le même type de formule qu'avec le zinc et le cadmium.
- » II. J'ai, comme dans la préparation du chlorure ammoniacal de Divers, redissous à une faible chaleur le précipité cristallin formé par l'ammoniaque dans le chlorure de cadmium, puis j'ai exposé le liquide au froid. Dans une première préparation, il s'est déposé de gros cristaux brillants, octaédriques, se ternissant très vite à l'air, sitôt qu'ils sont séparés de leur eau mère. Leur dessiccation peut être menée assez rapidement à cause de leur volume. Séchés sur du papier, ils m'ont donné pour formule 2CdCl, 3AzH³, ½HO.

	Trouvé.	Calculé.
Cl	29,76	29,57
Cd	46,96	46,75
$AzH^3$	21,38	21,30

» Au contact de l'eau en excès, ils se décomposeront avec production d'un volumineux précipité blanc.

- » Avec d'autres préparations, dans lesquelles le chauffage du liquide a été prolongé davantage et les conditions de refroidissement ultérieur un peu différentes, j'ai obtenu le corps CdCl, 2Az H³, ½HO.
  - » Nous avons déjà rencontré un composé de même formule.
- » Le précipité de chlorure ammoniacal de cuivre, obtenu comme j'ai dit plus haut, redissous à une faible chaleur et exposé ensuite au froid, abandonne des cristaux assez volumineux de la même composition que ceux déposés au sein du courant d'ammoniaque.
- » On voit qu'un courant prolongé de AzH<sup>3</sup> détermine, avec tous ces chlorures, une précipitation plus ou moins rapide suivant leur degré de solubilité dans l'ammoniaque concentrée.
- » A la liste des chlorures que je viens de décrire, il faut ajouter celui qu'a étudié Croft : CdCl, AzH³,  $\frac{1}{2}$ HO, que l'on produit le plus facilement en versant peu à peu, dans de l'ammoniaque refroidie, une solution saturée de chlorure de cadmium et évaporant à une douce chaleur.
- » La décomposition en tube scellé des chlorures ammoniacaux de cadmium, au contact d'un excès d'eau vers 225°, ne fournit pas d'oxychlorures ammoniacaux complexes, analogues à ceux que j'ai obtenus avec les chlorures de zinc et qui cristallisaient en belles lamelles nacrées : on n'obtient qu'un résidu amorphe d'oxychlorure avec des quantités variables d'ammoniaque.
- » III. En faisant bouillir l'oxyde de cadmium avec le sel ammoniac, de Hauer n'a pu préparer que des chlorures doubles de composition variable, si ce n'est en chauffant longtemps avec le sel ammoniac. Dans ce cas, cristallise le sel bien défini CdCl, 2AzH<sup>4</sup>Cl. Cette assertion est exacte.
- » L'oxyde de cuivre, dans ces conditions, ne s'unit pas au sel ammoniac; on n'obtient, même par une ébullition très prolongée, que du sel ammoniac coloré par de petites quantités (2 à 3 pour 100) de chlorure de cuivre. Cependant l'oxyde se dissout assez notablement; en évaporant à sec et reprenant par l'eau, Tüttschew (1) a obtenu ainsi un oxychlorure.
- » L'oxyde de zinc, au contraire, chauffé avec le sel ammoniac, m'avait fourni, avec la plus grande facilité, non pas un chlorure double, mais le chlorure ammoniacal 2ZnCl, 2AzH³, HO. »

<sup>(1)</sup> Zeitschr. f. Chemie, p. 109; 1870.

CHIMIE. — Action de l'acide azotique sur la solubilité des azotates alcalins.

Note de M. R. Engel, présentée par M. Friedel.

« L'acide azotique précipite l'azotate de soude de sa solution aqueuse. Dans le Tableau ci-dessous sont indiquées (en équivalents) les quantités d'azotate de soude qui subsistent en solution à 0° dans 10° de liquide saturé, en présence d'un nombre variable d'équivalents d'acide azotique. Dans la cinquième colonne, on a calculé le poids de l'eau dans 10° de la solution.

					Sommes des
					équivalents
Expériences.	Az O <sup>3</sup> Na.	Az O <sup>3</sup> H.	Densités.	Eau. ' 'de	e sel et d'acide.
I	66,4	` o ` ′ ′ · ·	1,341	7,76	66,4
П.,,,,,	63,7	2,65	r,338 / 1	7,79	66,3
Ш, да, .	60,5	5,7	1,331	7,80	66,2
IV	56,9	· 8,8 : / //	1,324	7,84	: 65,7
V	52,75	12,57	1,312	7,84	65,32
VI	. 48,7	16,9	1,308	7,88	65,6
VII	39,5	27' . ' '	1,291	7,84	66,5
VIII	35,1	32,25	1,285	7,83	67,35
IX	31,1	37,25	1,282	7,82	. 68,35
X	23,5	48	1,276	7,74	71,5
XI	18	57,25	1,276	7,62	75,25
XII	12,9	71	1,291	7,34	83,9

- » Chaque équivalent d'acide azotique, jusqu'au trentième environ, précipite donc sensiblement un équivalent d'azotate de soude. Cette loi approchée est conforme à celle que j'ai observée dans la précipitation des chlorures par l'acide chlorhydrique. Comme, dans ce cas, les nombres qui représentent la somme des équivalents du sel et de l'acide sont d'abord un peu plus faibles, puis plus forts que ne l'indique la loi énoncée ci-dessus, la quantité d'acide azotique croissant toujours, la quantité d'azotate de soude en solution tend vers une limite.
- » Tant que l'azotate est précipité équivalent à équivalent, la quantité d'eau contenue dans un même volume de solution est sensiblement constante. Il en résulte que le phénomène reste le même, si l'on rapporte à un même poids d'eau la quantité d'azotate de soude en solution en présence de quantités variables d'acide azotique.
  - » Si l'on examine dans leur ensemble les courbes exprimant les résul-

tats de l'action de l'acide chlorhydrique sur les chlorures et de l'acide azotique sur l'azotate de soude, il ne semble pas douteux qu'il s'y manifeste la résultante de deux actions opposées, une première toute physique, une seconde d'ordre chimique.

- » A. En ce qui concerne la première, elle paraît exister seule et sans subir l'influence de la seconde, tant que la quantité d'acide ajoutée à la solution est faible. La quantité de sel précipité est alors proportionnelle à la quantité d'acide ajouté.
- » Les études que M. van t'Hoff a présentées tout récemment à l'Académie de Stockholm, sur les équilibres dans les solutions, permettraient d'aborder l'explication théorique de cet ordre de phénomènes, si les propriétés physiques des solutions saturées (pouvoir osmotique, tension de vapeur, etc.) étaient mieux connues. Malgré nos connaissances incomplètes à ce sujet, M. van t'Hoff, dans une lettre qu'il m'écrivait au sujet de l'action de l'acide chlorhydrique sur la solution des chlorures, a prévu d'une manière si complète l'action de l'acide azotique sur l'azotate de soude, que je ne puis résister au désir de le citer ici. Ce savant me le pardonnera. Pour M. van t'Hoff, l'équilibre résulte de l'égalité des forces osmotiques des deux solutions. Comme première approximation, on pourrait se servir des grandeurs i, indiquant pour les solutions diluées la force osmotique moléculaire. On prévoit qu'une molécule d'acide nitrique (i=1,94) déplacera le nitrate de soude (i=1,82) dans le rapport de  $\frac{1,94}{1,82} = 1,07$ .

» C'est rigoureusement le résultat que donne l'observation. En présence des premiers équivalents d'acide azotique, la quantité d'azotate de soude est en effet :

Calculé.	Observé.	Acide azotique.
63,57	63,7	2,65
60,51	60,5	5,7
57,0	56,9	8,8
52,95	52,75	12,57

- » L'action de l'acide chlorhydrique sur la solution de la plupart des chlorures étant la même (voir mes Notes aux Comptes rendus, mars 1886 et février 1887), il est infiniment probable qu'il existe une relation simple entre les forces osmotiques et, par suite, entre les tensions de vapeur des solutions saturées des chlorures métalliques.
  - » B. L'action d'ordre chimique n'apparaît, en général, que lorsque la

quantité d'acide devient forte. Elle détermine d'abord une perturbation du premier phénomène, puis ne tarde pas à devenir prédominante. Cette action est due à la formation en solution d'un sel acide. C'est du moins ce qui ressort de l'étude de l'action de l'acide azotique sur les azotates de potasse et d'ammoniaque. Ici les sels acides existent non seulement en solution, mais ont été obtenus à l'état cristallisé par M. Ditte. Or, l'acide azotique précipite d'abord l'azotate d'ammoniaque de sa solution, équivalent à équivalent, puis on passe par un minimum de solubilité, et enfin celle-ci augmente sous l'influence d'une quantité croissante d'acide azotique. Voici les résultats obtenus:

Expériences.	Az O <sup>3</sup> Az H <sup>4</sup> .	Az O <sup>3</sup> H.	Densités.	Sommes des équivalents.
I,	. 84,5	, .0 ,	, 1,253	84,5
II,,	. 81,3	3,5	1,251	84,8
III	. 76	9,25	1,254	85
IV :	. 64	25,4	1,269	89,4
V	. 54,8	47,16	17,305	- ' '- '5 b
VI	: 54	87,5	1,412	) 207 (C) <b>»</b>
VII	. 59, 16 .,:	97,5	1,441	· ; »

» Pour l'azotate de potasse, le minimum est atteint encore plus vite, et l'influence du second phénomène est manifeste dès le début.

Expériences.	Az O <sup>3</sup> K.	Az O'H.	Densités.
<b>I.</b>	12,5	0	1,079
<b>II</b>	9,9	5,85	non prise.
III	8.28	13,2	. 1,093
IV	7,4	21,55	. 1,117
V	7,4	31,1	1,144
VI		48	1,202
VII	., 10,3	68	1,289
VIII	28,3	120,5	1,498

» Ces faits me semblent légitimer l'hypothèse que, même pour l'azotate de soude dont le sel acide est inconnu, l'action de l'acide azotique n'est d'ordre purement physique que tant que la quantité d'acide ajouté est peu considérable. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur les propionates métalliques. Note de M. Adolphe Renard, présentée par M. Berthelot.

« L'acide propionique de mes expériences a été extrait des goudrons provenant de la pyrogénation de la colophane.

» Propionate d'aluminium. — N'a pu être isolé de sa dissolution. La chaleur le décompose. La décomposition, lente vers 50°, est instantanée à 100°; il se forme un précipité blanc de propionate basique

$$(C^3 H^5 O^2)^4 O, Al^2;$$

la liqueur filtrée ne renferme que des traces d'alumine. Le même composé prend naissance par évaporation de la solution primitive à la température ordinaire.

- » Propionate d'ammonium. Masse sirupeuse incristallisable, soluble dans l'eau et l'alcool.
- » Propionate de baryum. Par évaporation de sa dissolution à la température ordinaire, se dépose, soit sous forme de prismes volumineux transparents  $(C^3H^3O^2)^2Ba + H^2O$ , anhydres à 110°, soit sous forme d'aiguilles transparentes brillantes  $(C^3H^5O^2)^2Ba + 6H^2O$ , perdant  $3H^2O$  dans l'air sec en devenant opaques et le reste à 110°. Au delà de 300°, il fond, puis se décompose. Se dépose, en général, simultanément sous ces deux formes cristallines dans une même liqueur.
- » Insoluble dans l'alcool. Solubilité dans l'eau : 54,1 pour 100 de sel sec à +12° et 87,6 pour 100 à l'ébullition.
- » Propionate de calcium. Par refroidissement de sa solution bouillante se dépose sous forme d'aiguilles aplaties brillantes (C³H⁵O²)²Ca + II²O, anhydres à 100°. Au delà de 300°, fond, puis se décompose.
- » Insoluble dans l'alcool. Solubilité dans l'eau : 41,7 pour 100 de sel sec à +12° et 45,6 pour 100 à l'ébullition.
- » Propionate de cadmium. Masse sirupeuse incristallisable, soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool.
- » Propionate de chrome. Par dissolution d'hydrate chromique préparé à froid dans de l'acide propionique, on obtient une liqueur violette qui, par évaporation à la température ordinaire, abandonne une masse amorphe violet foncé, dure et cassante de propionate basique anhydre

$$(C^3 H^5 O^2)^4 O, Cr^2$$
.

La même liqueur, par l'action de la chaleur, laisse déposer un précipité gélatineux violet de même composition.

» Propionate de cobalt. — Sa solution, de couleur rouge vineux foncé, devient bleue par l'action de la chaleur. Par évaporation, le sel se dépose sous forme de croûtes cristallines couleur lie de vin

$$(C^3H^5O^2)^2Co + 3H^2O$$
,

anhydres à 100°. Vers 250°, il fond en un liquide bleu indigo. Très soluble dans l'alcool.

- » Solubilité dans l'eau : 33,5 pour 100 de sel sec à +11°.
- » Propionate de cuivre. Par évaporation de sa solution additionnée d'un léger excès d'acide propionique, se dépose sous forme de petits prismes d'un beau vert-émeraude (C³H³O²)² Cu + H²O, anhydres à 100°. A 110°, il s'altère. Sa solution neutre, maintenue quelque temps au bainmarie, laisse déposer un propionate basique (C³H³O²)² Cu, CuO + H²O, sous forme d'un précipité bleu pâle, décomposable vers 110°.
- » Propionate ferreux. S'obtient par dissolution du fer dans de l'acide propionique bouillant. Par refroidissement de sa solution concentrée, se dépose sous forme de cristaux légèrement verdâtres. Ce sel absorbe très rapidement l'oxygène de l'air en se transformant en propionate ferrique.
- » Propionate ferrique. Par évaporation de sa dissolution à la température ordinaire, se dépose sous forme d'un sirop rouge brun qui, avec le temps, se transforme en une masse dure, friable (C³H⁵O²) Fe². Sous l'influence de la chaleur, ce sel, en solution aqueuse, se décompose en donnant de l'hydrate ferrique.
- » Propionate de lithium. Sa solution, évaporée à consistance sirupeuse, laisse déposer des cristaux C³H³O², Li + H²O, déliquescents, anhydres dans l'air sec.
- » Solubilité dans l'eau : 66,4 pour 100 de sel sec à + 14° et 88,8 pour 100 à l'ébullition.
- » Solubilité dans l'alcool  $(95^{\circ})$ : 5,1 pour 100 de sel sec à + 14° et 6,3 pour 100 à l'ébullition.
- » Propionate de magnésium. Masse sirupeuse qui, dans l'air sec, se transforme lentement en une poudre blanche (C³H⁵O²)²Mg + H²O, anhydre à 100°, très soluble dans l'eau et l'alcool.
- » Propionate de manganèse. Masse sirupeuse rose pâle qui, avec le temps, finit par se prendre en une masse cristalline très soluble dans l'eau et l'alcool.
- » Propionate mercureux. S'obtient par double décomposition. Poudre blanche cristalline (C³H⁵O²)²Hg². Solubilité dans l'eau froide: 1,4 pour 100. L'eau bouillante le décompose en mercure métallique et propionate mercurique; quelques gouttes d'acide propionique empêchent cette décomposition. L'alcool le décompose à froid avec formation d'acide mercurique. Fond à 225° en se décomposant.
  - » Propionate mercurique. Par évaporation de sa dissolution addi-C. R., 1887, 1" Semestre. (T. CIV, N. 43.)

tionnée d'un léger excès d'acide propionique, il se dépose en aiguilles (C³H³O²)²Hg, fusibles à 110° en un liquide incolore; vers 180°, il se décompose, perd de l'acide propionique et se transforme en une masse solide de propionate mercureux.

» Solubilité dans l'eau: 19,2 pour 100 à + 15°. L'eau bouillante ainsi

que l'alcool le décomposent avec formation d'oxyde mercurique.

» Propionate de nickel. — Sirop vert pâle qui, dans l'air sec, se transforme à la longue en une masse verte pulvérulente  $(C^3H^5O^2)^2N_1 + 2H^2O$ , anhydre à 100°.

- » Propionate de plomb. Sirop épais qui, au bout de quelques jours, se prend en une masse cristalline molle (C³H⁵O²)Pb, soluble dans l'eau et l'alcool, fusible avant 100°. Sa solution, bouillie avec de la litharge, puis abandonnée au refroidissement et filtrée, donne un liquide qui, sous l'influence de la chaleur, laisse déposer de petites aiguilles de propionate basique (C³H⁵O²)²Pb, PbO; 100 parties d'eau à +20° en dissolvent 8,8 parties et 6,3 à 85°.
- » Propionate de potassium. Par évaporation de sa solution à consistance sirupeuse, se dépose sous forme de lames cristallines molles C³H³O²K + H²O, déliquescentes, anhydres à 120°, fusibles au delà de 300°. Solubilité dans l'eau : 178 de sel sec pour 100 à +16° et 309 pour 100 à l'ébullition. Solubilité dans l'alcool (95°) : 22,2 de sel sec à +13° et 26,4 pour 100 à l'ébullition.
- » Propionate acide de potassium. Lames cristallines déliquescentes, pouvant être chauffées à 100° sans perdre d'acide propionique.
- » Propionate de sodium. La solution évaporée, à consistance sirupeuse, se prend par le refroidissement en une masse cristalline molle C³H⁵O², Na + H²O, déliquescente, anhydre à 100°. Solubilité dans l'eau: 99,1 de sel sec pour 100 à 15° et 187 pour 100 à l'ébullition. Solubilité dans l'alcool (95°): 4,4 de sel sec pour 100 à +13° et 8,4 pour 100 à l'ébullition. Ne forme pas de propionate acide.
  - » Propionate de strontium. Aiguilles prismatiques

$$(C^3H^5O^2)^2Sr + 6H^2O.$$

Dans l'air sec, il perd 3H<sup>2</sup>O. A 100° il fond dans son eau de cristallisation et devient anhydre. Insoluble dans l'alcool. Solubilité dans l'eau : 27 de sel sec pour 100 à +12°.

» Propionate de zinc. — Aiguilles  $(C^3H^3O^2)^2Zn + H^2O$ , anhydres dans l'air sec. Solubilité dans l'eau : 32 de sel sec pour 100 à + 15°. Solubilité dans l'alcool : 2,8 pour 100 à + 15° et 17,2 pour 100 à l'ébullition. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Action de l'hydrogène sur les dérivés azotés du térébenthène. Note de M. C. Tannet, présentée par M. Berthelot.

- » 1. Si l'on traite par l'hydrogène naissant, en liqueur acide, les dérivés azotés de l'essence de térébenthine ou hydrazocamphènes (C²º H¹¹ AzO³) précédemment décrits, ils perdent moitié de leur oxygène et se transforment en autant de bases douées de propriétés particulières. L'opération se fait en chauffant légèrement avec de la limaille de fer et de l'acide sulfurique étendu la solution aqueuse des hydrazocamphènes jusqu'à ce que la liqueur ne se colore plus en violet par les persels de fer. Après refroidissement, on l'agite avec du chloroforme, puis on distille ce dernier qui s'est emparé des produits de la réaction. Le résidu est alors repris par l'eau et mis à cristalliser.
- » Les corps ainsi obtenus ont la même composition et les mêmes réactions, mais, comme leurs générateurs, des propriétés physiques différentes. D'après leur composition, je les appellerai dihydrocamphines et les distinguerai en isomères  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\beta'$ , correspondant ainsi aux hydrazocamphènes dont ils dérivent. Leur formule peut être représentée par  $C^{40}H^{3+}Az^2O^4$ :

				Calculé
				pour
	x.	β.	β'.	C40 H34 Az2 O4.
C	71,64	71,60,	71,30	71,86
H	10,41	10,60	10,80	10,18
Az	8,40	» · · · ·	» ,	8,39

- » 2. Propriétés physiques. Toutes ces dihydrocamphines sont volatiles, mais peu au-dessous de leur point de fusion. Elles sont anhydres et émettent, en se sublimant, une légère odeur camphrée. Elles sont également très solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.
- » L'isomère  $\alpha$  se présente en cristaux aplatis en fer de lance. Il fond à 190° et bout vers 300° en se décomposant peu à peu. Il est soluble dans 13 parties d'eau à 13°; l'eau bouillante le dissout abondamment. Son pouvoir rotatoire  $a_D = +50^\circ$ .
- » Les isomères  $\beta$  et  $\beta'$  proviennent de la réduction de l'hydrazocamphène  $\beta$ , qui s'est ainsi dédoublé, comme on pouvait le prévoir d'après sa fusion graduelle (100°-114°). On les sépare en mettant à profit la grande différence de leurs solubilités dans l'eau.

- » La dihydrocamphine  $\beta$  cristallise en tables rhomboïdales. Elle fond à  $67^{\circ}$  et bout vers  $290^{\circ}$ . Elle se dissout dans 10 parties d'eau à 13°. Sa solubilité dans l'eau est moindre à chaud qu'à froid; c'est ainsi que sa solution saturée se trouble à  $45^{\circ}$  et la laisse se séparer à l'état d'hydrate liquide. Son pouvoir rotatoire  $a_{\rm p} = +27^{\circ}$ .
- » L'isomère  $\beta'$  cristallise en fines aiguilles fusibles à 128°. Il est soluble dans 40 parties d'eau à 13° et 30 parties à 100°. Il est également dextrogyre :  $a_{\rm D} = +$ 8°. Chauffé en excès avec de l'eau, il s'y liquéfie comme  $\beta$ , mais seulement à 80°.
- » 3. Propriétés chimiques. Les dihydrocamphines sont neutres au tournesol. Chauffées pendant longtemps en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique fumant ou de la potasse caustique concentrée, elles ne produisent pas d'ammoniaque: ce ne sont donc pas des amides. Elles se combinent aux acides pour former des sels cristallisés bien définis, dont toutefois quelquesuns sont assez instables. En solution acide, elles précipitent par le tannin, l'iodure ioduré, l'iodhydrargyrate de potassium, etc. Ce sont donc des bases qu'on peut rapprocher des alcaloïdes, notamment de ceux dont la réaction est neutre, comme la caféine, la narcotine, l'ergotinine, etc.
- » 4. Sels. L'hydrazocamphène α étant celui qu'on obtient en plus grande proportion, je me suis plus spécialement occupé des sels de la base qui en dérive.
- » Le sulfate de dihydrocamphine  $\alpha$ -C<sup>10</sup>H<sup>31</sup>Az<sup>2</sup>O<sup>1</sup>, S<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O<sup>8</sup> ne se forme qu'en solution très acide. L'eau le décompose complètement.
- » Le chlorhydrate C<sup>40</sup> H<sup>34</sup> Az<sup>2</sup>O<sup>4</sup>, 2 H Cl s'obtient par évaporation de la base dans l'acide fumant. Il est moins décomposable par l'eau, mais il s'effleurit à l'air en perdant lentement de l'acide.
- » L'azotate C<sup>40</sup> H<sup>34</sup> Az<sup>2</sup> O<sup>4</sup>, 2 Az HO<sup>6</sup> cristallise dans l'eau sans décomposition. Il est plus stable à l'air que le chlorhydrate.
- » Ces trois sels sont solubles dans le chloroforme; mais, en présence d'une quantité d'eau convenable, ils lui cèdent leur base comme le font les sels correspondants de caféine.
- » Le chloroplatinate (C<sup>40</sup>H<sup>34</sup>Az<sup>2</sup>O<sup>4</sup>)<sup>3</sup> 3HCl, PtCl<sup>2</sup> s'obtient en mélangeant des solutions concentrées du chlorhydrate de la base et de chlorure de platine.

	Calculé	Trouvé
	pour 100.	pour 100.
C1	i2,60	12,88
Pt	. 14,28	14,12

- » Le chloromercurate C<sup>40</sup>II<sup>34</sup>Az<sup>2</sup>O<sup>4</sup>, 2HgCl se prépare en versant une solution de sublimé dans une de dihydrocamphine.
- » 5. Base mercurielle. L'étude de ce chloromercurate a présenté des résultats assez nouveaux. En effet, si l'on verse dans sa solution un grand excès de soude, il se précipite sous forme d'une poudre cristalline une base formée de dihydrocamphine et d'oxyde de mercure. La composition de ce corps, séché à 100°, correspond à la formule C<sup>40</sup>H<sup>34</sup>Az<sup>2</sup>O<sup>4</sup>, 2HgO, avec léger excès de HgO.

- » Cette base mercurielle cristallise en fines aiguilles blanches, solubles dans 70 parties d'eau à 13° et 30 parties à 100°. Elle n'est pas volatile. Elle commence à se colorer vers 225° et fond en un liquide brun vers 260°. Son pouvoir rotatoire  $a_0 = +-47$ °. Le chloroforme et l'éther la dissolvent, mais au bout de quelques instants seulement la solution se trouble, puis dépose l'excès de HgO de la base.
- » Cette base a une réaction alcaline. Elle forme avec quelques acides des sels cristallisés; tandis que d'autres, comme l'acide sulfurique, même très étendu, la décomposent immédiatement. Si on la sature avec de l'acide chlorhydrique, on obtient un sel qui a exactement la composition du chloromercurate de dihydrocamphine.

	Trouvé		
	pour		
	Trouvé	le chlorhydrate	Calculé Calculé
	pourle	de la	pour
	chloromercurate a.	base mercurielle.	C40 H51 Az2 O4 Hg2 Cl2
Hg	. 33,01	32,84	33,05
Cl	. 11,55	11,48	11,73

» Le chloromercurate de dihydrocamphine n'est donc que le chlorhydrate d'une base mercurielle ou *hydrargyrine*. Je me propose de rechercher si cette assimilation peut être étendue à d'autres chloromercurates de bases organiques. » CHIMIE ORGANIQUE. — Homologues de l'acétylacétone; nouvelle méthode générale de préparation des acétones grasses. Note de M. Alphonse Combes, présentée par M. Friedel.

« L'acétylacétone, dont j'ai précèdemment décrit quelques propriétés, dissout facilement le sodium, avec dégagement d'hydrogène. Il se forme un composé monosodé, dans lequel le sodium s'est substitué à un des hydrogènes du chaînon CH<sup>2</sup>

» En effet, ce composé, solide blanc, insoluble dans l'éther, est décomposé par l'eau en acétone et acétate de soude. Mais, si l'on vient à faire agir sur lui, en matras scellé, à la température de 130° à 140°, l'iodure d'éthyle, il se forme de l'iodure de sodium et un liquide qui, rectifié, bout à la température de 175° et dont la composition est celle de l'acétylacétone monoéthylée. En effet, l'analyse conduit aux nombres suivants:

		Théorie
	Trouvé.	pour C7 H12 O2.
G,,	65,48	65,62
Н	9,33	9,37

» C'est un liquide incolore, très peu soluble dans l'eau, comme l'acétylacétone. Il se dissout avec dégagement de chaleur dans une solution concentrée de bisulfite de sodium, mais il faut un refroidissement énergique pour obtenir une combinaison solide. Ce procédé est général et permet de préparer toutes les diacétones homologues de l'acétylacétone; c'est ainsi que la réaction de l'iodure d'amyle sur le dérivé sodé fournit un liquide bouillant à 225°: l'amylacétylacétone.

» Le second atome d'hydrogène du chaînon CH<sup>2</sup> est également remplaçable par le sodium. En effet, les diacétones précédentes dissolvent rapidement le sodium en dégageant de l'hydrogène; le produit que l'on obtient est encore solide et susceptible de réagir sur les iodures alcooliques; on peut donc obtenir par ce moyen toutes les diacétones des deux formes

$$CH^3-CO-CH(C^nH^{2n+1})-CO-CH^3$$

et

$$CH^{3}-CO-C\frac{\sum_{n}^{C^{n}H^{2n+1}}CO-CH^{3}}{\sum_{n}^{C^{m}H^{2m+1}}CO-CH^{3}}$$

dont aucune n'était connue.

» J'ai indiqué précédemment que l'acétylacétone se dédouble sous l'influence des alcalis en acétone et acétate alcalin; cette réaction est commune à toutes les diacétones précédentes: c'est ainsi que l'éthylacétylacétone traitée par la potasse fournit un liquide bouillant vers 100° et se combinant immédiatement au bisulfite de sodium. Ce liquide a été reconnu identique au méthylpropylcarbonyle, ou propylacétyle décrit par M. Friedel; l'équation suivante rend compte de cette réaction:

$$CH^{3}-CO-CH(C^{2}H^{5})-CO-CH^{3}+KOH$$
  
=  $CH^{3}-CO-CH^{2}-C^{2}H^{5}+CH^{3}-COOK$ .

- » L'amylacétylacétone, traitée par la potasse, fournit un méthylhexylcarbonyle bouillant vers 170° et se combinant lentement au bisulfite de sodium; les propriétés physiques de cette acétone permettent de l'identifier avec la méthylhexylacétone obtenue par M. Béhal par hydratation du caprylidène dérivé de l'huile de ricin.
- » En résumé, la décomposition par la potasse des diacétones homologues de l'acétylacétone fournit un procédé nouveau pour obtenir toutes les acétones grasses de la forme CH³-CO-C<sup>n</sup>H²<sup>n+1</sup>. Ce nouveau mode de synthèse peut être pour certaines acétones difficiles à obtenir un moyen avantageux de préparation. En effet, l'acétylacétone s'obtient facilement en quantités presque théoriques et les autres opérations : formation du dérivé iodé, action de l'iodure alcoolique, dédoublement par la potasse, donnent des rendements théoriques (¹). »
- ZOOLOGIE. Sur la présence du genre de Sarcoptides psoriques Chorioptes ou Symbiotes chez les Oiseaux. Note de M. Trouessart, présentée par M. A. Milne-Edwards.
- « Jusqu'à ce jour, le genre Sarcoptes proprement dit était le seul genre d'Acariens producteurs de la gale constaté avec certitude chez les Oiseaux.
- » Cependant, tout récemment, MM. Rivolta et Caparini ont signalé, sur des poules, la présence de deux Acariens qu'ils désignent sous les noms d'*Epidermoptes bifurcatus* et d'*E. bilobatus* (Rivolta), ce dernier synonyme de *Symbiotes avium* (Caparini), et qui seraient la cause d'affections psoriasiques graves constatées chez ces oiseaux.

<sup>(1)</sup> Ce travail a été fait au laboratoire de M. Friedel, à la Faculté des Sciences.

» Cette manière de voir a été combattue par M. Neumann (¹), qui croit devoir attribuer plutôt ce psoriasis à la présence de l'Achorion Schönleinii, ou Favus, que ce naturaliste a retrouvé sur les poulets. Consulté par M. Neumann, j'ai dù contribuer à l'affermir dans cette opinion, en me fondant simplement sur l'examen des figures des deux Sarcoptides publiées par MM. Rivolta et Caparini. Dans ces figures, en effet, la forme du rostre et des membres n'indique nullement les habitudes fouisseuses propres aux psoriques, et le faciès est plutôt celui des Sarcoptides plumicoles.

» Il n'en est pas de même de la nouvelle espèce qui fait l'objet de cette Note, et qui vit sur le moineau (*Passer domesticus*) et probablement sur beaucoup d'autres oiseaux, car nous l'avons retrouvée sur une bécassine

de l'Afrique australe (Gallinago nigripennis).

» La forme trapue, presque orbiculaire du corps, le rostre court et robuste, aussi large que long, les pattes épaisses et grandes, marginales, les tarses pourvus de forts crochets et d'un ambulacre à ventouse en forme de cloche porté sur un pédicule très court et simple, rangent incontestablement cet Acarien dans le genre *Chorioptes* (Gervais) ou *Symbiotes* (Gerlach). Le mâle a l'abdomen bilobé comme la plupart des autres espèces du genre, mais les pattes des deux paires postérieures sont beaucoup moins inégales que chez celles-ci; enfin, dans les deux sexes, toutes les pattes ont leur ambulacre bien développé, pourvu de sa ventouse et non atrophié ou remplacé par de simples soies, comme c'est souvent le cas chez les Sarcoptides psoriques. La couleur est d'un roux plus ou moins foncé. Le mâle mesure o<sup>mm</sup>, 25 de long sur o<sup>mm</sup>, 20 de large; la femelle, o<sup>mm</sup>, 27 sur o<sup>mm</sup>, 20.

» Ce Choriopte se trouve sur l'aile du moineau, au poignet, c'est-à-dire au point d'insertion des grandes rémiges, et ne semble pas pénétrer bien profondément sous la peau. Du reste, les replis naturels que le derme présente en ce point offrent à l'animal un logement suffisant, et la desquamation habituelle qui s'y produit par suite du développement de la plume ne doit pas être attribuée au parasite. On sait d'ailleurs que, chez les Mammifères, les Chorioptes ne produisent qu'une gale très superficielle, ou même intermittente suivant les saisons, comme c'est le cas chez le Chorioptes spathigerus (Mégnin) du cheval. Une autre espèce (Ch. ecaudatus) vit dans l'oreille du chat et du chien en se nourrissant simplement de cérumen, et sans piquer la peau. Le Choriopte du moineau n'en doit pas moins être la principale cause des démangeaisons intolérables qui

<sup>(1)</sup> Revue vétérinaire de Toulouse, mars 1887, p. 121.

poussent cet oiseau à se rouler dans la poussière, comme on le voit faire si souvent pendant l'été.

- » Par sa forme courte et trapue ce nouveau Choriopte est bien distinct des deux espèces décrites par MM. Rivolta et Caparini, mais il se rapproche plus de l'*Epid. bifurcatus* que de l'autre espèce. On trouve aussi, chez le Moineau, un très petit *Pterolichus* que nous nommerons *Pt. dermicola*, parce qu'il vit sur la peau du corps, dans le duvet et non sur les grandes plumes comme les autres Analgésiens: sa couleur pâle, blanchâtre et transparente, sa forme plus allongée, empêchent de le confondre avec le Choriopte que nous venons de décrire.
- » Nous proposons de nommer cette nouvelle espèce Chorioptes avus (le nom de Ch. avium étant préoccupé), en faisant allusion à ce fait que, selon toute probabilité, les Sarcoptides psoriques des Mammifères leur sont venus des Oiseaux, si riches en plumicoles. Il est impossible, en effet, de ne pas être frappé des rapports étroits qui unissent les psoriques aux plumicoles, tandis que les Sarcoptides gliricoles, habitant le pelage des Mammifères, constituent un groupe bien distinct.
- » Les deux espèces de MM. Caparini et Rivolta, celle qui fait l'objet de cette Note et quelques autres, font si bien, même par les mœurs, le passage entre les Sarcoptides psoriques et les plumicoles, que l'on sera peut-être conduit par la suite à réunir les deux sous-familles. Déjà nous avons signalé une espèce de plumicoles (Megninia psoroptus), dont la femelle présente l'atrophie des pattes postérieures si caractéristique des psoriques, et qui s'introduit, comme beaucoup d'autres, dans le tuyau des plumes. C'est là un acheminement vers la vie sous-épidermique, et une nouvelle forme de gale intermittente analogue à celle découverte par M. Mégnin chez les Mammifères. »

GÉOLOGIE. — Age du soulèvement de la montagne Noire (1). Note de M. A. CARAVEN-CACHIN.

« Il nous a paru intéressant de déterminer l'âge du soulèvement de la Montagne-Noire. Des observations récentes nous ont permis de fixer

<sup>(1)</sup> Les Cévennes méridionales, qui vont du mont Lozère au col de Naurouse, sont connues sous quatre dénominations bien distinctes : 1° à Lodève, on les appelle les C. R., 1887, 1° Semestre. (T. CIV, N° 13.)

l'époque où s'est manifesté ce puissant ébranlement orogénique, qui intéresse particulièrement la géologie des départements du Tarn, de l'Hérault, de l'Aude et de la Haute-Garonne.

- » L'époque du soulèvement de la montagne Noire est récent; il s'est produit au commencement de l'éocène supérieur et non à la fin de cet étage, comme le pensaient plusieurs savants du Midi de la France.
- » Nous avons constaté l'absence, dans la montagne Noire, des ophites et des lherzolites, roches si communes dans les Pyrénées; mais, en revanche, nous avons signalé dans cette région la présence des diorites, des amphibolites et des serpentines. Aussi, tandis que M. de Lapparent adopte, pour la date du soulèvement des Pyrénées, le ligurien supérieur, nous croyons devoir assigner au grand effort orogénique de la montagne Noire un âge plus reculé, que nous fixons définitivement entre la fin du bartonien et l'aurore du ligurien inférieur, ainsi que nous espérons le démontrer.
  - » Nous allons résumer ici les principaux Chapitres de notre Mémoire.
- » Dans le pays castrais l'éocène a pour substratum les schistes argileux du silurien. La formation tertiaire débute à la base par des argiles blanches kaoliniformes, au-dessus desquelles s'étalent successivement des conglomérats arénacés, des brèches et des argiles rutilantes. Cet étage varié constitue d'après nous l'étage lutétien.
- » Au-dessus de cette formation tertiaire s'étend le plateau calcaire du grand Causse d'Augmontel ou de Labruguière, surmonté lui-même par des marnes rouges, dont la plus grande partie a été presque entièrement détruite par les érosions tertiaires : c'est l'étage bartonien.
- » Le lutétien, simple formation littorale, suit toujours l'inclinaison générale du calcaire bartonien qu'il supporte. A Castres, la pente totale de cet étage est de 130<sup>m</sup>, représentant, sur une distance de 12<sup>km</sup>, un plongement moyen de 10<sup>mm</sup>, 83 par mètre courant.
- » Les couches du calcaire bartonien du sommet de la butte d'Augmontel, qui a 362<sup>m</sup> d'altitude, courent et s'abaissent vers l'ouest jusqu'à 182<sup>m</sup> au Rocher de Lunel, près de Castres, ce qui donne, sur 12<sup>km</sup> de longueur, une différence de 180<sup>m</sup> ou une moyenne de 15<sup>mm</sup> par mètre.

monts Garrigues ou des Garrigues; 2° aux sources de l'Orb et de l'Agoût, monts de l'Espinousse; 3° entre la haute vallée de l'Agoût et Saint-Pons, montagne du Somail; 4° enfin, entre Saint-Pons et Labécède, montagne Noire.

- » En outre, nous trouvons, à  $4^{\rm km}$  de Valdurenque, une cassure sans rejet qui forme une longue ligne de dépression traversant, du nord au sud, le Causse tout entier.
- » La cassure, qui court de la Durenque au Thoré, n'est pas l'unique fracture transversale que les oscillations du sol ont provoquée dans le Causse bartonien de Labruguière. A la base du Causse s'ouvre un profond défilé où la dislocation a été très énergique, puisqu'elle a divisé d'un bout à l'autre les calcaires bartoniens et les argiles lutétiennes jusqu'aux couches schisteuses carburées et fragmentées du silurien inférieur, qui se montrent à découvert à côté du domaine de Cantegrel. Ces cassures transversales vont du nord au sud et aboutissent à la rivière du Thoré.
- » Nous avons aussi constaté des accidents longitudinaux qui se sont produits dans cette région, qui a été très éprouvée par le soulèvement de la Montagne-Noire.
- » Une première faille, orientée de l'est à l'ouest, a bouleversé les calcaires du Causse sur leur bordure méridionale. La rivière du Thoré a pris possession des lèvres de cette faille démesurément agrandie par les érosions postérieures, et coule sur ce terrain admirablement préparé pour former le lit naturel des eaux descendues du versant nord de la montagne Noire.
- » Sur le versant septentrional du Causse d'Augmontel, un accident absolument identique au premier a affecté les calcaires de cette région, tout en conservant la même direction est-ouest et amenant les mêmes résultats hydrographiques. Ici, c'est la rivière de la Durenque qui a creusé son lit sur les lèvres d'une faille longitudinale s'étendant entre Pisselièvre et Castres sur un parcours de 8<sup>km</sup> environ.
- » Avant que l'énergie interne, dont nous cherchons à retracer l'histoire, eût fait sentir son influence sur les calcaires bartoniens, ces derniers étaient déjà recouverts par un épais manteau d'argile bartonienne, qui paraît avoir atteint 400<sup>m</sup> de puissance.
- » Ces argiles ont joué un rôle prépondant pendant cette période géologique; elles ont subi les mêmes accidents que les calcaires; elles ont été fracturées, disloquées et régulièrement inclinées de l'est à l'ouest, ainsi que le prouvent les vastes dépôts des Tuileries-Neuves de Saint-Hippolyte, près de Castres.
- » Au mouvement d'émersion de la montagne Noire, qui avait jeté un trouble si profond dans les formations lutétiennes et bartoniennes du pays castrais, succédèrent des érosions extraordinaires et très prolongées

dont l'activité incessante allait communiquer une physionomie nouvelle à nos contrées.

» Le causse d'Augmontel fut complètement déblayé et dénudé, tandis que, dans la montagne Noire, des érosions furent assez puissantes pour abaisser sa ligne de faîte dans de vastes proportions, en détruisant une grande partie des couches granitiques récemment soulevées (1). Il nous semble qu'on n'a pas assez insisté sur les érosions considérables qui se sont produites pendant l'éocène supérieur et qui étaient peut-être aussi violentes que celles de l'époque quaternaire.

» Enfin les grands dépôts liguriens prirent définitivement leur essor vers la fin de la dénudation argileuse. Ils reposent toujours en stratification discordante, tantôt sur les calcaires récemment dénudés, tantôt sur les bancs d'argiles qui s'étaient soustraits à l'action dissolvante des courants. Cette stratification discordante du ligurien, par rapport aux couches lutétiennes et bartoniennes, doit être considérée comme un des traits les plus saillants de la géologie de notre région.

» Les couches liguriennes présentent toujours entre elles une parfaite horizontalité. Partout où les grès molasse de la plaine s'appuient directement sur les flancs de la montagne Noire, on constate l'horizontalité évidente des couches liguriennes, qui se sont déposées, sans accidents, sur leur substratum silurien définitivement soulevé.

» Il résulte donc de ces minutieuses études que le soulèvement de la montagne Noire est plus récent que la formation des couches lutétiennes et bartoniennes si profondément disloquées, et plus ancien que les assises liguriennes, horizontalement déposées sur des terrains ébranlés, inclinés, disloqués et fracturés.

» En outre, nous voyons dans le sud-ouest de la France les épanchements amphibolitiques, dioritiques et serpentineux précéder les éruptions ophiolitiques et les lherzolites, qui ont été très abondantes dans la chaîne des Pyrénées.

» Enfin, depuis la fin du bartonien, nous ne trouvons plus trace de soulèvement et de dislocations dans les terrains tertiaires et quaternaires du Tarn. »

<sup>(1)</sup> La montagne Noire proprement dite, aux limites du Tarn et de l'Aude, présente une ligne de faîte essentiellement granitique. Des Escudiers, près d'Arfons (Tarn), jusqu'à Pradelles (Aude), dans la direction du mas Cabardès, le granite constitue l'axe de la montagne dans presque toute sa largeur.

## ANTHROPOLOGIE. - Sur les dolmens de l'Enfida. Note de M. Rouire.

« Sur le territoire de l'Enfida, dans la Tunisie centrale, se trouve une des plus remarquables agglomérations de dolmens qui aient jamais été découvertes. Depuis ces dernières années, divers voyageurs en avaient signalé l'existence, mais aucun d'eux n'avait pu en donner une description méthodique.

» La région où se trouvent les dolmens est, dans son ensemble, un pays plat. Elle constitue une partie de la grande plaine de l'Enfida, laquelle n'est elle-même que le prolongement de l'immense plaine de Kairouan vers la mer. Le terrain que recouvrent les dolmens est rocailleux, parsemé d'affleurements calcaires formant îlots au milieu de terres sablonneuses et argileuses. Là, sur un espace de 250ha, les dolmens sont groupés au nombre de huit cents environ, sans ordre apparent et séparés les uns des autres par des intervalles variant de 10m à 50m. Tous appartiennent à un type régulier et parfaitement défini. Ce sout des dolmens se composant d'une longue dalle de pierre horizontale, reposant sur des dalles verticales qui se joignent à angle droit.

» Le coffret rectangulaire ainsi formé n'est jamais complet. Tantôt la dalle de recouvrement manque ou ne ferme le monument que d'une manière insuffisante; tantôt une des quatre dalles verticales qui, primitivement, formaient les quatre côtés du coffre, a disparu.

» La plupart des dolmens de l'Enfida ne sont pas recouverts d'amas de terre ou de pierre formant tumulus; mais il existe dans certains bas-fonds ou dépressions du sol de véritables dolmens enfouis. A fleur de terre, en effet, on aperçoit de grosses pierres, des dalles de nature et d'aspect semblables à celles qui recouvrent les dolmens découverts.

» Les gens du pays prétendent d'ailleurs que ce sont des monuments pareils à ceux qui s'élèvent au-dessus des terres qui les avoisinent. Le temps m'a manqué pour vérifier le fait.

» Tous les dolmens que j'ai pu apercevoir avaient leur entrée à l'est ou au sud-est, mais je n'oserais cependant avancer que l'orientation au levant soit un fait constant s'étendant à tous les dolmens de l'Enfida. Bon nombre de monuments de ce genre n'ont pu être, en effet, étudiés par moi sous ce rapport.

» Par contre, un caractère que je puis déclarer commun à tous ces dol-

mens est l'exiguïté de leurs dimensions. Ces dimensions rappellent celles de la province de Constantine et en particulier des dolmens de Roknia. Le coffre funéraire ne mesure pas plus de 1<sup>m</sup> à 1<sup>m</sup>, 50 de longueur et de 0<sup>m</sup>, 80 à 1<sup>m</sup> de largeur. La hauteur des dalles verticales ne dépasse guère 1<sup>m</sup> et ne l'atteint pas toujours. L'épaisseur des dalles varie entre 0<sup>m</sup>, 20 et 0<sup>m</sup>, 25.

» De nombreux blocs de pierre calcaire, ayant deux ou trois fois la grosseur du poing, posés à plat en terre, décrivent autour du coffre funéraire des enceintes circulaires. Tantôt une enceinte unique entoure un dolmen, tantôt cette même enceinte unique entourera deux, trois, quatre et jusqu'à six dolmens; tantôt enfin deux enceintes circulaires concentriques entoureront un ou plusieurs dolmens. Enfin, toutes ces enceintes circulaires sont, à leur tour, englobées dans une grande enceinte, circulaire également, qui enveloppe dans son périmètre jusqu'à cent dolmens.

» A diverses reprises, les beys avaient envoyé faire ou laissé faire des ouilles dans les dolmens; ces fouilles, d'après l'avis unanime des gens du pays, seraient restées infructueuses. J'ai, pour ma part, fouillé douze dolmens.

» De ces douze dolmens, les uns ont été trouvés vides, les autres contenaient des ossements, associés ou non à des poteries, que quelques coups de pioche donnés avec mesure ont mis à jour à o<sup>m</sup>, 20 ou o<sup>m</sup>, 30 de profondeur. Aucun silex.

» Les ossements proviennent de métatarses, de phalanges des orteils ou des doigts, de tibias ou de fragments du fémur, de vertèbres ou d'os costaux. Malheureusement, je n'ai pu trouver, en fait d'os du crâne, qu'un petit fragment de sphénoïde.

» Les poteries sont déposées au musée d'Ethnographie; elles sont comprises du n° 14847 au n° 14851 : elles consistent en une lampe non fermée, en terre, fort grossière, pétrie et modelée à la main; en une grossière petite tasse cylindrique aplatie, à pâte à grains calcaires très apparents; en une espèce de petite soucoupe, en terre grossière et bien cuite, à pâte à gros grains calcaires; en un petit pot, de même terre, et en un autre plus grand, très incomplet, grossière et bien cuit. »

CHIRURGIE. — Transplantation osseuse interhumaine (greffe massive) dans un cas de pseudarthrose du tibia gauche chez un jeune homme de dix-neuf ans. Note de M. A. Poncet. (Extrait.)

« J'ai l'honneur de communiquer à l'Académie une observation de greffe osseuse massive: il s'agit de la transplantation d'une moitié de la première phalange du gros orteil d'un adulte, dans un foyer de pseudarthrose du tibia, les parties molles étant cicatrisées depuis longtemps et l'intervalle qui séparait les deux extrémités tibiales mesurant 4<sup>cm</sup> environ.

» Le malade qui reçut le transplant osseux est un jeune homme de dixneuf ans qui, le 25 novembre 1885, fut atteint, dans un éboulement, d'une fracture compliquée de la jambe, siégeant à la partie moyenne. Le fragment supérieur faisait hernie à travers la peau; des accidents phlegmoneux entraînèrent une nécrose étendue des extrémités fracturées, et, lorsque le malade entra à l'Hôtel-Dieu, au mois de décembre 1886, la plaie était complètement cicatrisée : il n'y avait aucune trace de consolidation. Les deux fragments osseux, plutôt atrophiés qu'hyperostosés, étaient séparés par un intervalle de 35<sup>mm</sup> à 40<sup>mm</sup>; ils n'étaient en continuité profondément que par un cordon de peu d'épaisseur faisant corps avec la cicatrice cutanée déprimée entre les deux extrémités du tibia. Quant au péroné, qui ne paraissait pas avoir été fracturé et qui, dans tous les cas, s'était consolidé sans déformation, il mesurait la même longueur que le péroné opposé. Formant attelle, il s'était opposé au rapprochement des extrémités fracturées: ainsi s'expliquait la pseudarthrose. On devait songer, en pareil cas, comme traitement, soit à la greffe osseuse, soit à la résection du péroné, en enlevant au niveau de la pseudarthrose une longueur de cetos, égale à la solution de continuité du tibia, de façon à pouvoir mettre en contact les moignons osseux avivés. Je me décidai pour la première intervention chirurgicale, en tenant compte de sa simplicité, de son innocuité et du désir exprimé par le malade.

Le 19 janvier dernier, une amputation de la jambe droite au lieu d'élection, pratiquée chez un homme de 43 ans, qui avait eu, quelques heures auparavant, la jambe broyée par une roue de wagon, me fournit la matière ostéoplastique. Ce sujet était sain, vigoureux, sans aucune tare pathologique. Je choisis la première phalange du gros orteil en raison de son volume, de ses dimensions; elle paraissait devoir mieux combler l'inter-

valle entre les deux fragments; sa structure, en partie spongieuse, justifiait en outre ce choix. Les deux extrémités articulaires, recouvertes des cartilages diarthrodiaux, furent retranchées sur une hauteur de 3<sup>mm</sup> à 4<sup>mm</sup>, et la phalange partagée en deux suivant son grand axe, avec une scie fine d'horloger. Une des moitiés, longue de 26<sup>mm</sup>, large de 10<sup>mm</sup> environ. fut laissée pendant trois minutes dans une solution tiède de sublimé à 0,50, pour la rendre aseptique. Le malade de la pseudarthrose anesthésié, on mit à découvert, par une incision cruciale, un cordon fibreux, blanchâtre, du volume d'une plume d'oie, ne renfermant aucun novau osseux, et constituant un pont cicatriciel entre les deux extrémités fracturées. Ce tissu fut incisé avec soin suivant sa longueur, et les deux fragments du tibia, un peu raréfiés, furent aisément avivés avec de petites cisailles. Une moitié de la phalange fut placée entre les extrémités osseuses; elle reposait, par sa portion spongieuse, au fond de la gouttière fibreuse dont on ramena les bords sur sa face périostique, à la partie movenne par un point de suture avec un fil fin de catgut. Par son extrémité inférieure, elle était en contact avec l'extrémité tibiale correspondante, mais elle était distante du fragment supérieur de 5<sup>mm</sup> à 6<sup>mm</sup>.

» Les bords de la plaie cutanée ne furent pas réunis. Soins antiseptiques minutieux. Immobilisation du membre dans une attelle plâtrée.

- » Huit jours après, lorsqu'on enleva le premier pansement, la greffe, de coloration blanchâtre, était dépouillée de son périoste sur la plus grande partie de son étendue; des bourgeons charnus de belle apparence l'entouraient.
- » Lors du deuxième pansement, un mois après, elle était recouverte, dans ses deux tiers au moins, par des bourgeons qui l'encastraient et paraissaient la fixer solidement au fragment inférieur; en haut elle était mobile, mais cependant en continuité avec l'extrémité tibiale, par une couche de granulations. On la trouvait dénudée sur une longueur de 4<sup>mm</sup> à 5<sup>mm</sup>.
- » Le 21 mars, soixante-deux jours après la transplantation, la greffe est recouverte presque complètement par de beaux bourgeons nivelés. Sur un point répondant à sa partie moyenne, on l'aperçoit dénudée, d'une teinte blanc rosé, et le stylet perçoit une surface dénudée de 3<sup>mmq</sup> à 4<sup>mmq</sup>.
- » L'intervalle entre les deux extrémités de la pseudarthrose est en grande partie comblé, mais il reste de la mobilité. Ne sachant pas exactement à quoi m'en tenir sur la vitalité du tissu transplanté, voulant hâter la guérison du malade retenu au lit depuis dix-sept mois, je me décidai à

pratiquer la seconde opération capable de donner une consolidation utile pouvant permettre l'usage du membre. Après avoir réséqué o<sup>m</sup>, o6 du péroné au niveau de la pseudarthrose, j'enlevai la greffe et j'avivai les extrémités tibiales pour les mettre en contact. La moitié de phalange transplantée s'était bien réellement greffée, elle vivait dans toute sa masse. A peine fixée au fragment supérieur, dont elle était séparée par une couche de bourgeons épaisse de 5<sup>mm</sup> à 6<sup>mm</sup>, elle se continuait directement avec le fragment inférieur auquel elle adhérait intimement. En avant et en dehors, recouverte par des bourgeons de plus en plus feutrés et formant profondément une membrane d'enveloppe continue, elle ne pouvait être libérée qu'avec un détache-tendon; par sa face spongieuse elle se confondait avec la gaine fibreuse sous-jacente.

» L'adhérence avec l'extrémité tibiale voisine était solide, résistante, non pas que les deux faces osseuses fussent cimentées ensemble : on pouvait, en tirant, les écarter l'une de l'autre de 1<sup>mm</sup> à 2<sup>mm</sup>; mais elles étaient unies par une gaine fibreuse, épaisse, nouveau périoste faisant corps, surtout avec le tissu spongieux de la face postérieure qu'il recouvrait dans les deux tiers de sa hauteur.

» La phalange transplantée a une teinte rosée, vasculaire; sur une coupe antéro-postérieure suivant son grand axe, on croirait voir un os frais, récemment enlevé; le tissu spongieux, non raréfié, dur à la coupe, paraît plus vasculaire qu'à l'état normal. Le segment osseux transplanté ne s'est ni accru, ni résorbé; il a sensiblement la même longueur que lors de son insertion au centre de la pseudarthrose; sur les bords seulement, en quelques points, la substance compacte, échancrée, paraît avoir été entamée par les bourgeons.

» Que fût-il advenu si la greffe eût été abandonnée à elle-même? Je l'ignore, aucune observation de ce genre n'ayant été faite chez l'homme.

» Si l'on doit croire qu'en raison de la solidité nécessaire au tibia pour exercer sa fonction, qui est de supporter la moitié du poids du corps, elle ne fût pas parvenue à donner une consolidation fonctionnelle, il n'en reste pas moins établi qu'elle eût pu contribuer à l'édification d'une colonne osseuse résistante. Le fait important est la greffe d'un transplant osseux massif qu'on n'avait point eu encore l'occasion de constater chez l'homme; mais on savait, par les belles expériences de M. Ollier, que l'on pouvait ainsi obtenir, chez les oiseaux, des greffes complètes et fécondes. Notre observation est d'autant plus instructive que les conditions de réussite laissaient à désirer; le tissu osseux transplanté appartenait, en effet, à un homme

de quarante-trois ans, relativement âgé, et le tissu cicatriciel, qui reçut la greffe, n'avait plus aucune propriété ostéogénique..... »

- M. Delaurier adresse un Mémoire sur une nouvelle chaudière à vapeur qu'il nomme : « Chaudière théorique ».
- M. F. Privat adresse une Note portant pour titre : « Développement en séries des valeurs des coordonnées rectangulaires de la trajectoire des projectiles dans l'air ».

La séance est levée à 4 heures un quart.

A. V.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 21 MARS 1887.

Annuaire pour l'an 1887, publié par le Bureau des Longitudes, contenant la Notice suivante; La Photographie astronomique à l'Observatoire de Paris et la Carte du ciel; par l'Amiral Mouchez, Membre de l'Institut, Directeur de l'Observatoire de Paris. In-18 de 890 pages, avec figures dans le texte, deux nouvelles Cartes magnétiques, et trois Planches hors texte, dont deux en héliogravure. Paris, Gauthier-Villars; 1887. (Présenté par M. Faye.)

Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse pour les Sciences mathématiques et les Sciences physiques. Tome I, 1er fasc.; 1887. (Deux exemplaires.) Paris, Gauthier-Villars; br. in-4°. (Présenté par M. Hermite.)

Association française pour l'avancement des Sciences. Compte rendu de la 15° session (Nancy, 1886), Ire Partie: Documents officiels. Procès-verbaux. Paris, au Secrétariat de l'Association, 1887; vol. in-8°. (Présenté par M. Milne-Edwards.)

Les mouvements cycloniques; par Th. Schwedoff. Paris, Bureau des Deux-Revues, 1887; br. in-8°.

Remarques théoriques sur les mouvements giratoires de l'atmosphère; par M. Henri Lasne. (Note extraite de l'Annuaire de la Société météorologique de France.)

L'homme contemporain du Mammouth à Spy, province de Namur (Belgique);

par Marcel de Puydt et Max. Lohest. Namur, Lambert de Roisin, 1887; br. in-8°.

Paléontologie française ou description des fossiles de la France; livraison 9: Terrains tertiaires. Éocène, Échinides; par M. Cotteau. Paris, G. Masson, 1887; br. in-8°. (Présenté par M. Hébert.)

Terrains tertiaires du département des Alpes-Maritimes et poudingues pliocènes qui recouvrent la contrée depuis l'Esterel jusqu'à San Remo; par le D<sup>r</sup>Niepce. Nice, Caisson et Mignon, 1875; br. in-8°. (Présentée par M. Daubrée.)

Atlas-Manuel de l'histologie des drogues simples; par J. Godfrin et Ch. Noel. Paris, F. Savy, 1887, album petit in-4°.

Relevé comparatif des Bulletins démographiques et sanitaires fournis par les villes de France d'une population de 30 000 habitants au moins, pour le mois de janvier 1887; br. in-8°. (Publié par le Ministère du Commerce et de l'Industrie.)

De la régénération des nerfs; par C. Vanlair. 7 br. in-8°. (Présentées par M. Vulpian.) (Renvoi au concours Lallemand.)

Traité de Pathologie externe; par A. Poulet et H. Bousquet. Paris, Octave Doin, 1885; 3 vol. in-8°. (Renvoi au concours Montyon, Médecine et Chirurgie.)

Description des machines et procédés pour lesquels des brevets d'invention ont été pris, publiés par le Ministère du Commerce et de l'Industrie; t. XXXVI à XLI. Paris, Imprimerie nationale, 1886; 13 vol. in-4°.

Mineral Physiology and Physiography, a second series of chemical and geological essays; by Thomas Sterry Hunt. Boston, Samuel and Cassino, 1886; vol. in-8°.

Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences; Vol. VII, Part I. New-Haven, published by the Academy, 1886; vol. in-8°.

United States geological Survey. Geological history of lake Lahontan, a quaternary lake of northwestern Nevada; by Isral Cook Russell. Washington, Government printing Office, 1885; vol. in-4°.

Jahrbuch des Königl. Sächs. meteorologischen Institutes, 1885; dritter Jahrgang. Chemnitz, 1886; vol. in-4°.

## Ouvrages reçus dans la séance du 28 mars 1887.

Edmond Laguerre. Sa vie et ses travaux; par M. Eugène Rouché. Paris, Gauthier-Villars, 1886; br. in-4°. (Présenté par M. Bertrand.)

Les landes de Gascogne. Leur assainissement, leur mise en culture, exploi-

tation et débouchés de leurs produits; par M. Chambrelent. Paris, Baudry et Cie, 1887; br. in-8°. (Présenté par M. Bertrand.)

Recherches critiques et expérimentales sur l'innervation indirecte de la peau; par C. Vanlair. Gand, Vanderprooten, 1886; br. in-8°.

Muscologia Gallica. Descriptions et figures des Mousses de France et de quelques espèces des contrées voisines; par T. Husnot; 5° livraison. Paris, Savy, 1887; br. in-8°.

Tableaux statistiques de l'épidémie cholérique de 1884, à Paris, et étude statistique des épidémies antérieures, publiés par la Préfecture de la Seine. Paris, Société anonyme des Imprimeries réunies, 1886; gr. in-8°.

Annuaire de la Marine et des Colonies pour 1887; Paris, Berger-Levrault et Cie, in-8°.

Bulletin de la Société géologique de France; 3e série, T. XV, feuilles 5-8. Paris, au siège de la Société, 1887; br. in-8e.

Recueil zoologique suisse, T. IV, nº 1. Genève, Bâle, H. Georg, 1886; br. in-8°.

Sopra una Memoria dei professori I. Taramelli e G. Mercalli: I Terremoti andalusi cominciati il 25 dicembre 1884. Relazione ed osservazioni del P. Timoteo Bertelli. Torino, 1887; br. in-4°.

Acta mathematica, journal rédigé par G. MITTAG-LEFFLER. 9: 3. Stock-holm, Beijer, 1887; br. in-4°. (Présenté par M. Hermite.)

Sitzungsberichte der königlich preussischen Academie der Wissenschaften zu Berlin; XL à LIII. Berlin, 1886; 9 br. in-8°.

Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales for 1885; Vol. XIX. Sydney, Thomas Richards, 1886; in-8°.

Memoirs of the literature college, imperial University of Japan; no 1. Published by the imperial University, 1887; in-4°. (Deux exemplaires.)

## ERRATA.

(Séance du 21 mars 1887.)

Page 831, ligne 3, au lieu de la route trachytique, lisez la roche trachytique. Page 855, ligne 15, au lieu de sels calcaires, lisez sels alcalins.

Page 870, ligne 7 en remontant, au lieu de biolite, lisez biotite.